HAL open science

Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France

Sam Azimi

To cite this version:

Sam Azimi. Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. Ecologie, Environnement. Ecole des Ponts ParisTech, 2004. Français. NNT : . tel-00007558

HAL Id: tel-00007558

https://pastel.hal.science/tel-00007558v1

Submitted on 30 Nov 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

SOURCES, FLUX ET BILAN DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES DE METAUX EN ILE-DE-FRANCE

par

Sam AZIMI

Thèse soutenue le 12 juillet 2004 devant le jury composé de :

M. Jean-Louis COLIN	Président
M. Daniel THEVENOT	Directeur de thèse
M. Gilles VARRAULT	Co-directeur de thèse
Mme Cécile GUIEU	Rapporteur
M. Michel MEYBECK	Rapporteur
Mme Marie-Dominique LÖYE-PILOT	Examinateur
M. Christian ELICHEGARAY	Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche, initié en 2000, à été réalisé au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (CEREVE), laboratoire commun à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts (ENGREF) et l'Université Paris XII – Val de Marne. Il a été mis en place dans le cadre du programme de recherche sur l'environnement de la Seine (PIREN-Seine). Je tiens ici à remercier toutes les personnes qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, en m'excusant par avance pour tous les noms que j'aurais omis de noter mais qui restent chers à mon cœur …

J'adresse tout d'abord mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Cécile Guieu et Michel Meybeck, qui ont accepté sans hésitation d'être rapporteurs de ce travail ainsi que Marie-Dominique Löye-Pilot, Christian Elichegaray et Jean-Louis Colin qui ont bien voulu en évaluer la qualité.

Merci à Daniel Thévenot, mon directeur de thèse, qui a suivi mes travaux depuis de longues années maintenant et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Je remercie également Gilles Varrault, maître de conférence et ami, qui a bien voulu m'aider dans mes travaux d'interprétation en s'adaptant à l'étude des retombées atmosphériques en un temps record.

J'adresse mes sincères remerciements à messieurs Jean-Claude Deutsch et Jean-Marie Mouchel, respectivement directeur déchu et directeur actuel du Cereve, qui ont cru en mes capacités à effectuer ce travail de thèse et qui m'ont apporté leur aide tout au long de celui-ci.

Avant de continuer, je souhaite vivement remercier une des principales personnes qui m'a permis d'être là où je suis aujourd'hui : collègue de travail et ami de toujours, il n'a jamais failli dans son rôle de soutien en m'apportant une aide incommensurable non seulement sur le plan scientifique mais également sur le plan affectif. Il m'a apporté une richesse d'esprit inestimable qui me sert chaque jour qui passe, alors un grand merci à Vincent Rocher, lui qui a toujours su trouver les mots …

Je souhaite particulièrement remercier Isabelle Lécuyer (EDF) et Philippe Cambier (Institut National de la Recherche Agronomique) avec qui j'ai eu la joie de travailler durant ma thèse et qui m'ont permis d'enrichir mon travail de leurs connaissances.

Un grand merci à toute la fine équipe du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, composée de E. Bon, J.L Colin, R Losno et K. Desboeufs. Ils m'ont permis d'obtenir tout le panel de résultats sur lequel est basé l'ensemble de ce mémoire en mettant à ma disposition leurs appareils de mesure. Ils m'ont également apporté leur aide scientifique et technique concernant l'analyse des éléments traces.

Beaucoup de personnes ont participé à la réalisation de ce travail de par leurs apports scientifiques, techniques et logistiques. Je leur témoigne toute ma gratitude : L. Beuvin, M.D. Löye-Pilot, T. Célaudon (Inspection générale des Carrières de la ville de Paris) et M. Harry (Laboratoire de Biologie des Sols et des Eaux).

Certaines parties de ce travail n'auraient pu être effectuées sans la participation active d'instances telles les services de la voirie et du déplacement, de l'assainissement et de la propreté de Paris. Je tiens donc à les remercier sincèrement de leur aide. De même, le chapitre

VII de ce mémoire est basé sur des échantillons provenant de différentes institutions à qui je voudrais adresser mes remerciements : M. Clément (Compagnie Parisienne du Chauffage Urbain), M. Perrot, M. Boudjenane et Mme Ovion (Direction des Déplacements et des Equipement du 93 – service S.M.T), M. Poli (Syndicat Intercommunal pour le Traitement des Résidus Urbains de la Boucle de la Seine), Mme Salagnac et M. Fromonot (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) et M. Lefebre (SYndicat interCommunal pour le Traitement des Ordures Ménagères).

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé tant sur le plan administratif et matériel que sur le plan moral et qui m'ont enlevé de grosses épines du pied. La vie fut tellement plus simple grâce à elles : Bernard Lécuyer, Chrystel Taybi, Régis Moilleron, Catherine Charleux, Annik Piazza, Isabelle Jeannard, Annie Pochat, Marine Daniele, Catherine Martin et Catherine Alcouffe.

Je remercie également toutes les personnes qui se sont succédées au laboratoire en apportant leur pierre à l'édifice (si j'ose approximer ma thèse à un édifice) et en prenant une place dans mon cœur. Je pense en particulier à : Sonia Carpentier, Ana Gonzalez, Rodolphe Mulette, Morgan Matthys, Stéphane Garnaud, Mathieu Muller, Catherine Lorgeoux, Catherine Gourlay, Claire Oms, Jerome Dispan, Claire Reliant, Denis Quelo, Laurence Calovi, Delphine Guilloteau, Jenny Perez et Catherine Gounou.

Je remercie sincèrement Johnny Gasperi, il a été mon compagnon de route de cette dernière année, un relecteur hors pair et un ami qui m'a tant apporté. Ce n'est non sans une certaine émotion que je lui remets le flambeau de la vie de thésard le plus vieux du Cereve-Créteil. Je souhaite donc bon courage à mon bon ami dans cette tâche, soit ardue, mais enrichissante au possible.

Merci à Virginie Roy, doctorante au bout du couloir à droite. Elle a su, par son charisme sa force morale et sa raison (qui m'échappe parfois) être toujours là au moment adéquat, pour m'aider dans les moments difficiles et partager les moments les plus agréables. Je lui dois beaucoup, surtout depuis ce souvenir de Guyane, ou presque.

Un grand merci à tous les amis des laboratoires environnants (principalement le LBSE, d'ailleurs) qui se sont succédés et qui ont su chacun, m'apporter leur aide et leur amitié : Arnaud Duboisset, Marc Lachaud, Céline Amsaleg, Véronique Réveillé, Laurianne Badier, Mickael Hedde, Nourreddine Bousserrhine et Samir Abbad et toutes les stagiaires « de passage ».

Enfin, je ne saurais finir sans associer à ces remerciements Carole et Théo, deux personnes qui me sont chères et qui en plus de m'avoir supporté durant toutes ces années, m'ont apporté une grande aide et leur soutien de tous les instants, ce qui m'a permis la réalisation de ce travail. Alors à vous deus, merci et Pardon. Bien sur, je dédie ce travail à mes parents, Sarah, Alvy, Taffy, Sa et Zo sans oublier les autres …MERCI !

A vous tous …

Sam

à elle …

RESUME

La pollution de l'air résulte de multiples facteurs anthropiques. La nature dynamique de l'atmosphère facilite ensuite le transport des particules émises à différentes échelles spatiales. Ces apports anthropiques sont déposés suivant différents processus sur tous les types de milieux, tant urbains que ruraux, en les affectant plus ou moins irrémédiablement. De nombreux travaux ont cherché à évaluer les quantités déposées sur ces différents milieux sans toutefois tenter d'en déterminer la représentativité. Sous le vocable représentativité, nous incluons la comparaison avec les autres voies d'introduction de tels polluants dans les milieux considérés. Les principaux objectifs de ce travail sont d'une part, d'améliorer les connaissances sur les quantités de métaux et d'hydrocarbures déposées en les comparant aux autres voies d'apport pour chaque type de milieu et d'autre part, d'identifier leur principale origine.

Préalablement à la quantification des flux de déposition, nous avons procédé à une comparaison des protocoles de collecte des dépôts atmosphériques totaux, montrant que la collecte n'était ni dépendante du matériau utilisé pour les entonnoirs, ni de la durée de la période de collecte. Par contre, le rinçage des entonnoirs a montré un apport plus important lors des collectes hebdomadaires que mensuelles, les parts relatives étant respectivement 24-40 et 8-18 %. L'étude des évolutions temporelles qui a suivi cette étape de validation a montré globalement une absence de variation saisonnière sur la période 2001-2002 des métaux. Cependant, une baisse significative des flux de déposition est apparue entre 1994 et 2002 de facteurs respectivement égaux à 16 ; 2,5 ; 4 et 7,5 pour Cd, Cu, Pb et Zn à Créteil.

Les quantités se déposant sur la région Ile-de-France, similaires sur les zones urbaines et semi-urbaines (? 20 $t.an^{-1}$ pour les éléments Ba, Cu, Pb et Sr) malgré une surface quatre fois plus importante dans le second cas, ont permis de constater l'importance des flux de dépositions en zone urbaine. A l'échelle du bassin de la Seine, les quantités déposées par la voie atmosphérique sont du même ordre de grandeur que celles présentes dans les matières en suspension de la Seine à l'estuaire de son bassin, avec des rapports compris entre 0,8 et 4,8 pour des éléments tels que Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn. La comparaison des flux de déposition avec les autres apports s'est effectuée en zones agricole et urbaine. Dans le premier cas, les retombées atmosphériques sont apparues comme la voie prépondérante des apports de Cu, Ni et Pb, alors que le Cd est majoritairement apporté par les intrants agricoles. Ces deux modes d'apport engendrent une accumulation de Cd, Ni et Pb dans les horizons de surface avec un taux annuel respectivement de 0,33 ; 0,014 et 0,014 % et une diminution du Cu de 0,024 % par an. En zone urbaine, les retombées atmosphériques ont été comparées aux ruissellements de toitures et de chaussées. Ainsi, l'apport atmosphérique est la voie prépondérante d'introduction de métaux et d'hydrocarbures, à l'exception des éléments Cu, Pb, Ti et Zn émis majoritairement par les toitures. Cependant, les apports atmosphériques sont inférieurs, de l'ordre de 1,5 à 27 fois suivant les éléments, aux apports occasionnés par le lavage de la voirie.

L'étude des sources atmosphériques d'aérosols a permis l'obtention d'outils permettant la caractérisation des principales sources de rejets atmosphériques de métaux. Ainsi, les différents types d'aérosols considérés ont pu être clairement distingués suivant différents éléments et rapports d'éléments. L'utilisation des outils obtenus sur les données de retombées atmosphériques ne semble cependant pas permettre une distinction des différents apports anthropiques et terrigènes du fait des phénomènes de mélange atmosphériques.

Mots clés : agrosystème, hydrocarbure, impact, métaux traces, outil d'identification, retombées totales, ruissellement, rural, source, urbain, validation.

ABSTRACT

The urban atmosphere is submitted to large inputs of anthropogenic contaminants arising from both stationary (power plants, industries, etc.) and mobile (road traffic) sources. These small particles may be transported over long distances and affect ecosystems. Significant dry and wet atmospheric deposition also occurs locally and contributes to the contamination of urban runoff. The aim of this study is to compare heavy metal and hydrocarbon atmospheric deposition fluxes to other input ways on agricultural and urban areas to assess their importance. Moreover, a source investigation has been done to identify the main origins of these pollutants.

Before the quantification of pollutant fluxes, a comparison of several sampling procedures was performed. As a result, the sampling of total atmospheric deposition is not affected by the funnel material (Teflon and polyethylene) or by the sampling duration (7 and 28 days). However, the rinsing step of the funnel walls showed a higher relative importance during short sampling periods. The relative amount contained in these solutions reached 24 to 40 % of the total flux during weekly sampling periods and 8 to 18 % during monthly sampling periods, whatever the element considered. The temporal evolution of atmospheric deposition showed no seasonal influence on flux variations during the 2001-2002 period. Considering an 8-year period behaviour, between 1994 and 2002, a significant decrease of the deposition fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn occurred at the Créteil site which is placed in an industrialised area of the Paris suburb. The decreasing factor reached 16, 2.5, 4 and 7.5 for these elements respectively.

At the Ile-de-France scale, the deposition flux levels on urban and semi-urban areas were of the same order of magnitude (? 20 tonnes per year for Ba, Cu, Pb and Sr). Since semi-urban surface area is four times higher than urban ones, the important influence of anthropogenic activities on atmospheric deposition of urban areas is evidenced. At the Seine River catchment scale, the atmospheric deposition levels were of the same order of magnitude as Seine River particle contents measured at the catchment estuary (Poses). The flux ratio between atmospheric inputs and Seine particles ranged between 0.8 and 4.8 for Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. The importance of atmospheric deposition of metals was estimated on agricultural and urban areas. In the first case, the atmospheric fallout appears as the main input way of Cu, Ni and Pb to agrosystems while Cd is mainly introduced by fertilisers. These two input ways induced an increase of Cd, Ni and Pb in the cultivated horizon with an annual balance reaching 0.33, 0.014 and 0.014 %, respectively, of actual stocks while the Cu showed a decrease with an annual balance reaching 0.024 %. In the second case, atmospheric deposition was compared to roof and street runoff. The atmospheric deposition is the main introducing way of most of considered elements, compared to roof runoff excepting Cu, Pb, Ti and Zn which are mainly emitted by the latter. Nevertheless, compared to street runoff, atmospheric deposition levels are 1.5 to 27 times lower than street cleaning ones showing that atmospheric introducing way is not the main introducing way of metals in urban areas.

The source investigation on atmospheric deposition was performed using several tools developed during this study. The results allow the characterisation of the anthropogenic sources considered using specific elements or ratios. These tools were applied to the atmospheric deposition data but they did not allowed the determination of anthropogenic activities because of the atmospheric mixture.

Keywords: agrosystem, bulk deposition, hydrocarbon, identification tool, impact, runoff, rural, source, trace heavy metal, urban, validation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 11

CHAPITRE I : CARACTERISATION DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES DE METAUX ET D'HYDROCARBURES 17

I LES ELEMENTS ETUDIES 19
I.1 Les éléments inorganiques 19
I.1.1 Les éléments traces métalliques 19
I.1.2 Les éléments majeurs 19
I.1.3 Toxicité des éléments minéraux 19
I.2 Les composés organiques 21
I.2.1 Généralités 21
✍ Les hydrocarbures aliphatiques 21
✍ Les hydrocarbures aromatiques polycycliques 21
I.2.2 Toxicité des hydrocarbures 21

II LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES 22
II.1 Les sources naturelles 23
II.1.1 Les poussières terrigènes 23
II.1.2 Les sels de mer 23
II.1.3 Les autres sources naturelles 23
II.2 Les sources anthropiques 23
II.2.1 Nucléation homogène de vapeur 24
II.2.2 Nucléation hétérogène de vapeur 24
II.3 Caractérisation des particules atmosphériques 24
II.3.1 Taille des particules 24
II.3.2 Temps de résidence 25
II.3.3 Composition chimique des aérosols 25
II.4 Les modes de dépôts 26
II.4.1 Les retombées sèches 26
II.4.2 Les retombées humides 26
II.5 Conclusion 27

III FLUX DE RETOMBEES ATMOSPHERIQUES DE POLLUANTS 27
III.1 Modes de déposition 27
III.1.1 Les éléments métalliques 27
III.1.2 Les éléments majeurs 28
III.1.3 Les composés organiques 28
III.2 Techniques de collecte 29
III.2.1 Collecte des retombées totales 29
III.2.2 Collecte des retombées humides 29
III.2.3 Collecte des retombées sèches 29
✍ Mesure directe des dépôts secs 30
✍ Mesure des dépôts secs par différence 30
✍ Modélisation des flux de dépôts secs 30
III.2.4 Conclusion 30
III.3 Traitement des échantillons 31
✍ La fraction acido-soluble 31
✍ La fraction insoluble 31
III.4 Flux des retombées atmosphériques en milieux faiblement urbanisés 32
III.4.1 Flux d'éléments traces métalliques en zones faiblement urbanisées 32
III.4.2 Flux d'éléments majeurs en zones faiblement anthropisées 33
III.4.3 Flux d'éléments organiques en milieux faiblement anthropisés 33
III.5 Flux de retombées atmosphériques en zone urbaine 34
III.5.1 Flux d'éléments métalliques en zones urbaines 34

III.5.2 Flux d'éléments majeurs en zones urbaines 35
III.5.3 Flux d'éléments organiques en zones urbaines 36
III.6 Comparaison des flux en milieux urbains et ruraux 36
III.7 Conclusion 37

CHAPITRE II : LES OUTILS D'IDENTIFICATION DES SOURCES ATMOSPHERIQUES DE METAUX ET D'HYDROCABURES 39

I LES ELEMENTS ORGANIQUES 41
I.1 Les sources atmosphériques 41
I.1.1 Les hydrocarbures aliphatiques 41
I.1.2 Les hydrocarbures aromatiques 42
I.2 Les outils d'identification 42
I.2.1 Les hydrocarbures aliphatiques 42
✍ Quantification des pics non résolus 43
✍ La distribution du chromatogramme 43
✍ Les indices 43
I.2.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) 44
✍ Les composés caractéristiques 44
✍ Les ratios caractéristiques 44
I.3 Conclusion 45

II LES SOURCES D'ELEMENTS INORGANIQUES 45
II.1 Les sources naturelles 45
II.1.1 L'érosion éolienne 46
II.1.2 L'activité volcanique 46
II.1.3 Les embruns marins 46
II.1.4 Les feux de biomasse 46
II.2 Les sources anthropiques 47
II.2.1 La production d'énergie 47
II.2.2 Les procédés industriels 48
II.2.3 Les usines d'incinération 49
II.2.4 Le trafic automobile 50
II.2.5 Evolution temporelle des émissions métalliques 50
II.2.6 Comparaison des différents apports anthropiques 51
II.3 Conclusion 52

III LES OUTILS D'IDENTIFICATION DES SOURCES DE METAUX 52
III.1 Les isotopes du plomb 53
III.2 Les facteurs d'enrichissement 54
III.3 Les rapports intermétalliques 54
III.3.1 Le rapport Cu/Sb 54
III.3.2 Le rapport Fe/Al 55
III.3.3 Le rapport K/Na 56
III.4 Conclusion 56

IV CONCLUSION 57

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES 59

V COLLECTE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES 61
V.1 Collecte des retombées atmosphériques d'éléments inorganiques 61
V.1.1 Les sites de collecte 61
✍ Les sites semi-urbains 62
✍ Les sites urbains 63
V.1.2 Collecte des échantillons 64
✍ Collecte des retombées totales 64
✍ Collecte des retombées humides 65

✍ Collecte des retombées sèches et humides 66
V.1.3 Traitement des échantillons 66
✍ Traitement du matériel 66
✍ Traitement des échantillons 67
V.1.4 Techniques analytiques 67
✍ La spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif 67
✍ La spectrométrie de fluorescence X 69
V.2 Collecte des retombées atmosphériques d'éléments organiques 70
V.2.1 Les sites de collecte 70
V.2.2 Collecte des échantillons 70
V.2.3 Traitement des échantillons 70
✍ Traitement du matériel 70
✍ Traitement des échantillons 71
V.2.4 Analyse des hydrocarbures 71
✍ L'extraction des hydrocarbures de la phase particulaire 71
✍ L'extraction des hydrocarbures en phase dissoute 71
✍ La concentration des extraits organiques 71
✍ Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques 71
✍ Analyse en CG-SM 72

VI CARACTERISATION DES PRINCIPALES SOURCES EMETTRICES DE METAUX 72
VI.1 Les sites de prélèvement 72
VI.2 Caractérisation des émissions du trafic automobile 73
VI.2.1 Les différents sites de prélèvement 73
VI.2.2 Système de prélèvement 74
VI.3 Caractérisation des émissions des sources fixes 75
VI.4 Procédure analytique 76

VII CONCLUSION 77

CHAPITRE IV : VALIDATION DES METHODES ET DES RESULTATS 79

I COLLECTE ET ANALYSE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES 81
I.1 Les hauteurs d'eau collectées 81
I.1.1 Comparaison de la pluviométrie réelle avec les quantités d'eau collectée 81
✍ Collecteurs des retombées totales mensuelles 83
✍ Collecteurs de retombées totales hebdomadaires 84
✍ Collecteur de retombées humides hebdomadaires 84
I.1.2 Comparaison entre les différents collecteurs 85
✍ Collecteurs de retombées totales mensuelles et hebdomadaires 85
✍ Comparaison des collecteurs de retombées humides et totales 86
I.1.3 Conclusion 86
I.2 Validation analytique 87
I.2.1 ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000 87
✍ Limites de détection 87
✍ Justesse des mesures 89
I.2.2 Spectromètre de fluorescence X Philips PW 2404 92
✍ Limites de détection 92
✍ Justesse des mesures 92
I.2.3 Conclusion 93
I.3 Incertitudes sur l'estimation des flux 93
I.4 Conclusion 94

II INFLUENCES DES METHODES DE COLLECTES 95
II.1 Reproductibilité de la collecte des retombées atmosphériques totales 95
II.2 Influence de la durée de la période de collecte 107
II.2.1 Influence sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques 107
II.2.2 Influence sur la fraction apportée par le rinçage 109
II.3 Conclusion 111

III CARACTERISATION DES SOURCES EMETTRICES 112
III.1 Détermination des limites de détection 112
III.2 Justesse des résultats analytiques 114
III.3 Représentativité des échantillons des sources fixes 116

IV CONCLUSION 117

CHAPITRE V : EVOLUTIONS TEMPORELLE ET SPATIALE DES FLUX ATMOSPHERIQUES DE METAUX ET D'HYDROCARBURES 119

I EVOLUTION TEMPORELLE DES FLUX DE DEPOSITION 121
I.1 Evolution temporelle entre juillet 2001 et novembre 2002 121
I.1.1 Etude des collectes hebdomadaires 121
✍ Cas des éléments obtenus dans la fraction totale 122
✍ Cas des éléments dans la fraction acido-soluble 123
I.1.2 Etude des collectes mensuelles : élargissement du champ d'étude 124
✍ Variabilité des retombées atmosphériques de métaux et d'hydrocarbures 125
✍ Etude des retombées atmosphériques d'éléments minéraux sur l'ensemble des sites 147
I.1.2 Conclusion 150
I.2 Evolution temporelle entre 1995 et 2002 150
I.3 Conclusion 161

II CARACTERISATION DES FLUX DE DEPOSITION DE METAUX 161
II.1 Distribution entre les fractions acido-soluble et insoluble 161
II.2 Part des retombées humides et sèches 163
II.3 Conclusion 164

III VARIATION SPATIALE DES FLUX DE METAUX 164
III.1 Cas des éléments considérés dans la fraction totale 164
III.2 Cas des éléments considérés dans la fraction acido-soluble 166
III.3 Conclusion 168

IV PROSPECTION SUR LES SOURCES D'ELEMENTS INORGANIQUES 168
IV.1 Facteur d'enrichissement 168
IV.2 Analyse en composantes principales 170
IV.2.1 Description de la méthode 171
IV.2.2 Cas des éléments dans la fraction totale 171
IV.2.3 Cas de tous les éléments en fonction des sites 173
IV.2.4 Analyse commune de tous les sites 175
IV.3 Etude des ratios caractéristiques 176
IV.3.1 Le ratio Fe/Al 176
IV.3.2 Le ratio K/Na 177
IV.3.3 Le ratio Cu/Sb 178
IV.4 Conclusion 178

V CONCLUSION 179

CHAPITRE VI : ESTIMATION ET IMPACT DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES SUR LA REGION PARISIENNE 181

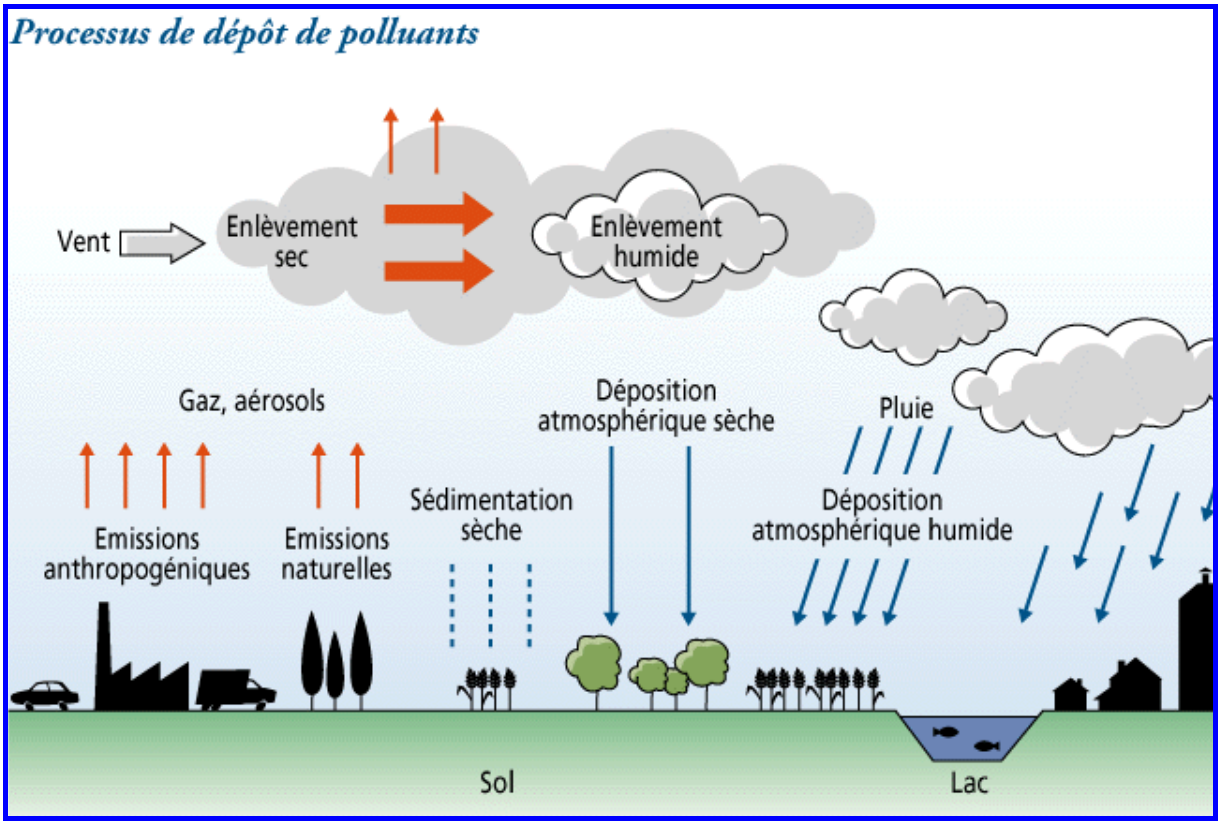
I RETOMBEES ATMOSPHERIQUES EN ILE-DE-FRANCE 183
I.1 Caractéristiques de la région 183
I.2 Déposition d'éléments inorganiques sur la région 184

II RETOMBEES ATMOSPHERIQUES EN ZONE AGRICOLE 187

III RETOMBEES ATMOSPHERIQUES EN ZONE URBAINE 205
III.1 Les ruissellements de toiture 205

III.2 Les ruissellements de chaussées *223*
III.2.1 Le lessivage de temps de pluie 223
III.2.2 Le lavage de la voirie 224
IV CONCLUSION 226
CHAPITRE VII : CARACTERISATION DES PRINCIPALES SOURCES DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES 227
I ETUDE DES TENEURS METALLIQUES DANS LES AEROSOLS URBAINS 229
I.1 Comparaison des teneurs des différentes sources *230*
I.2 Analyse en composantes principales des teneurs métalliques *231*
I.3 Conclusion *232*
II RATIOS INTERMETALLIQUES CARACTERISTIQUES 232
II.1 Ratios intermétalliques décrits dans la littérature *233*
II.1.1 Ratio Fe/Al 233
II.1.2 Ratio K/Na 234
II.1.3 Ratio Cu/Sb 234
II.2 Ratios intermétalliques proposés dans ce travail *235*
II.3 Combinaisons des ratios intermétalliques *237*
II.4 Conclusion *239*
III PRINCIPALES SOURCES D'EMISSION METALLIQUES 239
IV CONCLUSION 242
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 245
V CONCLUSION 247
✍ Validation des méthodes et des résultats de retombées atmosphériques 247
✍ Caractérisation des flux de retombées atmosphériques 248
✍ Impact des retombées atmosphériques 249
✍ Identification des principales sources 250
VI PERSPECTIVES 251
✍ Collecte et traitement des échantillons 251
✍ Estimation des flux de déposition à grande échelle 252
✍ Détermination des outils d'identification des sources 253
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 255
LISTE DES TABLEAUX 267
LISTE DES FIGURES 270
ANNEXES 275

INTRODUCTION



"Santé et pollution de l'air", Jean Martin, Lucien Yves Maystre *et al*., copyright 1988, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne. Reproduit avec l'autorisation de l'éditeur. Tous droits réservés.

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont. »

- Aristote -

La pollution atmosphérique s'impose aujourd'hui comme un sujet qui préoccupe de plus en plus les citoyens, les journalistes, les politiques et les gouvernements. A ce titre, les alertes sont nombreuses comme en témoigne la presse : « En Ile-de-France, AIRP ARIF recommande aux personnes à risque (jeunes enfants, personnes asthmatiques ou allergiques, insuffisants respiratoires chroniques, personnes âgées, etc.) d'éviter toute activité physique intense et de respecter scrupuleusement les traitements médicaux en cours » (TF1, le 18 juillet 1999) ; « La pollution atmosphérique s'est aggravée en Ile-de-France : tous les éléments étaient conjugués pour que des pics de pollution atmosphérique soient à nouveau enregistrés (...) une météo défavorable, avec du soleil et un vent faible, une circulation routière très intense » (Le Monde, le 30 juillet 1999). Ces informations et ces préoccupations relativement récentes (elles datent d'une vingtaine d'années environ) expliquent les agitations politiques et gouvernementales. La journée annuelle « En ville sans ma voiture » dont les avantages ne sont pas perçus unanimement en est un exemple, mais l'ensemble des décisions et interrogations en amont comme en aval de cette question de pollution atmosphérique entérinent enfin l'inquiétude des citoyens et des scientifiques.

La pollution de l'air est la résultante de multiples facteurs : croissance de la consommation d'énergie, développement des industries extractives, métallurgiques et chimiques, de la circulation routière et aérienne, de l'incinération des ordures ménagères, des déchets industriels, etc. (Pacyna, 1984 ; Pacyna et Graedel, 1995). L'ensemble des ces sources émet vers l'atmosphère des composés sous forme gazeuse ou particulaire avec des tailles et des compositions variables suivant leurs origines. Ainsi, les émissions gazeuses concernent principalement des composés sous forme d'oxydes tels que les oxydes de carbone ou d'azote ou encore les dioxydes de carbone, d'azote ou de soufre mais également des composés organiques volatils. Les particules sont, quant à elles, principalement formées de composés minéraux tels que les métaux, les sels, les nitrates, les sulfates et de composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les hydrocarbures aliphatiques, les phtalates ou les dioxines. La nature dynamique de l'atmosphère favorise ensuite le transport de ces éléments et composés à différentes échelles spatiales et temporelles.

Durant le transport atmosphérique, la composition des éléments et composés devient alors complexe à déterminer puisqu'elle résulte de mélanges de substances et d'agrégats dont les origines, les tailles et les compositions chimiques varient en fonction des sources, du temps et de l'environnement (Desboeufs *et al.*, 2001 ; Desboeufs *et al.*, 1999). En effet, durant leur transport, les différents composés peuvent engendrer des composés dits secondaires au contact les uns des autres ou par synergie et réactions chimiques avec d'autres composants de l'atmosphère. Par exemple, une particule carbonée, émise lors de la combustion de carburant diesel peut s'agglomérer avec d'autres particules et s'enrober de nitrates et de sulfates provenant de la transformation chimique des polluants gazeux, formant ainsi une particule plus grosse (Thibaut, 1998). Ceci n'est qu'un exemple qui illustre la complexité des phénomènes et les conséquences de « simples » émissions primaires. Dans ces conditions, les spécialistes éprouvent beaucoup de difficultés à caractériser les émetteurs de pollution atmosphérique, ce qui ralentit de surcroît les prises de décision.

Ainsi, afin d'estimer l'impact des composés atmosphériques sur l'environnement, il semble intéressant d'étudier les éléments et composés se déposant par la voie des retombées sèches et humides sur les différents types de milieux plutôt que d'étudier les composés atmosphériques, qui sont amenés à évoluer durant leur transport. A l'échelle européenne, il existe un programme d'étude des retombées atmosphériques, le programme EMEP, géré par l'agence de protection de l'environnement norvégien (NILU). Ce vaste programme récolte des informations sur les flux de déposition des retombées atmosphériques sur l'ensemble de

l'Europe par l'intermédiaire de nombreux sites de collecte sur tout le continent. Les résultats recueillis concernent un panel important d'éléments et de composés comme les métaux lourds, les éléments majeurs et les polluants organiques persistants. Cependant, ce programme, s'intéressant principalement au transport à longue distance des différents composés étudiés et à leur impact sur les niveaux de fond, ne possède que des sites d'étude en milieu rural. De plus, en 2001, ce programme de recherche possédait un unique site de collecte en France, en Bretagne montrant le manque d'informations sur le territoire français. A l'échelle de la France, plusieurs projets ont été mis en place afin de répondre à ces lacunes, comme par exemple celui mis en place conjointement par l'Ecole de Mines de Douai et l'Ademe. Ce projet à permis de développer un réseau de collecte des retombées atmosphériques, le réseau MERA (Mesure des Retombées Atmosphériques) avec plus d'une vingtaine de sites sur l'ensemble de la France. Ces sites de collecte sont placés en zones rurales afin d'évaluer les niveaux de fond en éléments majeurs et en composés gazeux en France. Un second programme, géré par le CNRSSP, étudie les flux de retombées atmosphériques en éléments métalliques mais uniquement en zone industrielle, dans la région Nord-Pas-de-Calais.

Au regard des informations recueillies par ces réseaux, il apparaît des flux de retombées atmosphériques importants sur les différents milieux ruraux. Ainsi par exemple, les quantités de déposition de mercure et de zinc sur le territoire Belge sont apparues comme très importantes en 2001 alors qu'en Allemagne, ce furent les flux de zinc (rapport EMEP). Néanmoins, ces résultats montrent également un manque d'informations sur les flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de composés organiques en milieux urbains. D'autre part, quel que soit le milieu étudié, urbain ou rural, ces flux de déposition atmosphérique contribuent de manière plus ou moins importante aux différents types de ruissellements et intègrent les systèmes hydrographiques.

Ainsi, en 1989 a débuté un vaste programme de recherche sur l'environnement de la Seine, le programme PIREN-Seine (CNRS – GDR 1047). Ce dernier a pour objectif de progresser dans la compréhension du lien qui unit le fonctionnement de l'écosystème formé par l'ensemble du réseau hydrographique de la Seine et les activités humaines de l'ensemble du bassin versant. La qualité de l'eau et des peuplements biologiques reflète en effet étroitement la manière dont s'organise l'activité humaine sur le bassin versant, et c'est donc dans l'organisation du territoire et des activités économiques que résident les causes premières d'altération de l'hydrosystème. L'objet d'étude s'élargit alors à l'ensemble formé dans cet espace régional par la société humaine et la mosaïque de milieux naturels qu'elle investit, qu'elle exploite ou qu'elle affecte. C'est dans ce sens qu'ont été initiés les travaux sur les apports atmosphériques de polluants sur le bassin et leurs liens avec la contamination des différents types de milieux rencontrés. D'une part, un réseau de collecte des retombées atmosphériques en milieu urbain (dans la région Ile-de-France) a été mis en place afin de compléter le panel d'information déjà obtenu par l'ensemble des réseaux déjà existant. D'autre part, une étude des traceurs métalliques a été initiée afin d'identifier les différentes origines des apports atmosphériques. Il serait alors possible d'identifier l'origines des particules atmosphériques et donc, de traiter « le problème » en amont, c'est-à-dire au niveau des émissions.

Ainsi, depuis 1995, des travaux sur les retombées atmosphériques ont été menés au Cereve sur la région parisienne en vue d'évaluer des flux de retombées atmosphériques de polluants inorganiques sur le bassin versant. L'ensemble des résultats obtenus entre 1995 et 2000 (concernant principalement les métaux lourds) (Azimi, 2000 ; Garnaud, 1999 ; Kocillari, 1999) nous a permis de mettre en place et de valider un protocole de collecte des retombées atmosphériques. La continuité et l'aboutissement de ces travaux de mise en place ont été, d'une

part, l'estimation des quantités d'éléments inorganiques apportées par les retombées atmosphériques sur la région parisienne, et par extrapolation, sur l'ensemble du bassin de la Seine et, d'autre part, la connaissance de l'origine de ces apports. L'objectif de ce travail est donc d'estimer ces quantités en fonction des modes d'occupation des sols et de concevoir des outils d'aide à l'identification de leurs sources. Ainsi, après une recherche bibliographique sur le sujet (Chapitres I et II) et la description des méthodes utilisées (Chapitre III), les résultats de ce travail de recherche sont décrits au sein de quatre parties.

✍ Premièrement, nous avons complété la validation de la collecte des retombées atmosphériques en comparant différents matériaux de collecte, différents protocoles ainsi que l'influence de la durée d'échantillonnage sur l'estimation des flux (Chapitre IV). Ce chapitre examine également la représentativité de l'ensemble des résultats obtenus durant ce travail.

✍ Deuxièmement, les flux de retombées atmosphériques de polluants inorganiques ont été évalués en s'appuyant sur un réseau de six sites de collecte, exploité durant dix-huit mois au sein de la région Ile-de-France. Les résultats obtenus nous ont ainsi permis de caractériser finement les variations spatiales et temporelles des flux de déposition en vue de l'estimation des quantités déposées. Ces dernières ont ensuite été extrapolées à l'ensemble de la région et du bassin de la Seine.

✍ Troisièmement, nous avons évalué l'impact de ces retombées sur les sols des zones urbaines et agricoles (ces deux types de surfaces représentant 75 % du mode d'occupation des sols de la région) en comparant les quantités déposées par voies atmosphériques aux autres voies d'introduction de polluants tels les ruissellements de chaussées en zone urbaine ou les intrants agricoles en zone rurale. Ainsi, l'impact des retombées atmosphériques a pu être évalué suivant le mode d'occupation du sol considéré.

✍ Enfin, une analyse des principales sources émettrices de polluants inorganiques de la région a été menée afin de déterminer les éléments ou les combinaisons d'éléments caractéristiques de chacune d'elles. Les principaux outils qui ont été conçus durant cette étape ont ensuite été appliqués aux données de retombées atmosphériques afin de permettre l'identification des principales origines de la pollution inorganique de la région Ile-de-France.

Certaines parties de ce travail sur l'étude des retombées atmosphériques en zone urbaine ont été effectuées en collaboration avec V. Rocher (Rocher, 2003), qui, dans le cadre de sa thèse, a travaillé sur l'introduction et le stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. C'est pourquoi, dans certains de nos travaux, des résultats concernant les éléments organiques (hydrocarbures aliphatiques et hydrocarbures aromatiques polycycliques) viennent compléter les mesures d'éléments inorganiques.

Une partie des résultats obtenus lors de ce travail a fait l'objet d'une valorisation sous forme de rédaction d'articles. Les parties concernées, rédigées traditionnellement, s'appuieront de ce fait sur ces articles. A ce jour, cinq articles ont été publiés ou acceptés pour publication, un est soumis et un est en cours de préparation. Ces articles sont répartis dans le mémoire de la façon suivante :

✍ Chapitre IV. S. Azimi, A. Ludwig, D.R. Thévenot, J.-L. Colin. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas, *The Science of the Total Environment*, 2003, n°308: p 247-254.

✍ Chapitre V. S. Azimi, V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron, D.R. Thévenot. Source, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric depositions of an urban area (Paris, France), *The Science of the Total Environment*, sous presse.

✍ Chapitre V. S. Azimi, V. Rocher, S. Garnaud, G. Varrault, D.R. Thévenot. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, soumis.

✍ Chapitre VI. S. Azimi, P. Cambier, I. Lécuyer, D.R. Thévenot. Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems, *Water, Air and Soil Pollution*, sous presse.

✍ Chapitre VI. V. Rocher, S. Azimi, J. Gasperi, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron, G. Chebbo. Hydrocarbons and metals in atmospheric depositions: comparison with roof runoff, *Water, Air and Soil Pollution*, sous presse.

✍ Annexes 13. V. Rocher, J. Gasperi, S. Azimi, T. Célaudon, R. Moilleron, G. Chebbo. Hydrocarbures et métaux lourds associés aux sédiments de stations de relevage du réseau d'assainissement parisien, *Houille Blanche*, sous presse.

✍ Annexes 14. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron, G. Chebbo. Hydrocarbures et métaux lourds associés aux eaux de lavage de la voirie : cas de la ville de Paris, *La revue des sciences de l'eau*, en préparation.

CHAPITRE I : CARACTERISATION DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES DE METAUX ET D'HYDROCARBURES

CNRS Photothèque - RIMMELIN Peggy, FERNANDEZ Camila - Coucher de soleil.

« Le temps n'est jamais perdu s'il est donné aux autres. »

- Simone de Beauvoir -

Ce premier chapitre a pour objectif de synthétiser les connaissances acquises sur la caractérisation des flux de déposition des éléments inorganiques et des composés organiques en milieux ruraux et urbains, incluant, pour les éléments inorganiques, une description des techniques de collecte et des modes de traitement des échantillons. En effet, cette partie méthodologique ne concerne que les éléments minéraux pour lesquels une validation des méthodes de collecte a été mise au point durant ce travail.

Ce chapitre se scinde en trois parties avec, dans une première partie, l'étude de la toxicité des éléments considérés. Dans une seconde partie, nous étudierons les particules atmosphériques qui sont des vecteurs de transport privilégiés de ce type d'éléments dans l'atmosphère. Enfin, dans la troisième partie, nous aborderons les techniques de collecte des particules atmosphériques et l'estimation des flux de retombées atmosphériques des éléments inorganiques et des composés organiques en milieux ruraux et urbains.

I LES ELEMENTS ETUDIES

I.1 Les éléments inorganiques

I.1.1 Les éléments traces métalliques

La convention de Genève désigne par le terme « métaux lourds » les éléments possédant une masse volumique supérieure ou égale à 4,5 $g.cm^{-3}$. Cependant, ce terme est souvent remplacé par «éléments traces métalliques » (ETM). Les métaux lourds sont dits à l'état de trace lorsque leur concentration est inférieure à 1 $g.kg^{-1}$ de matière sèche dans la croûte terrestre ou inférieure à 0,1 $g.kg^{-1}$ de matière sèche chez les êtres vivants. La plupart des ETM ne sont que très faiblement volatils et ne sont pas biodégradables. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux ETM un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère. Ainsi, même si nombre d'entre eux sont indispensables dans les différentes étapes des divers cycles métaboliques (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), l'augmentation de leur concentration dans l'environnement, associée à leur capacité d'accumulation, induisent des risques pour le développement des différents organismes.

I.1.2 Les éléments majeurs

L'analyse qualitative et quantitative précise des éléments cationiques (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) ou anioniques (P provenant principalement de HPO_4^{2-} et S provenant principalement de SO_4^{2-}), contenus dans les retombées atmosphériques sont essentielles car ces composés sont des traceurs de qualité et permettent l'estimation du degré d'impact des émissions anthropiques (Chang *et al.*, 1997). Il existe par exemple une relation directe entre les sources atmosphériques d'aérosols et la concentration de différentes espèces chimiques dans les eaux de pluie (Löye-Pilot et Morelli, 1988). Le suivi de ces éléments majeurs apparaît donc comme un complément important de la mesure des métaux traces dans l'optique d'identification de sources. Pour des raisons de clarté, les charges portées par l'ensemble de ces éléments n'apparaîtront plus dans le reste du document.

I.1.3 Toxicité des éléments minéraux

La Figure 1 présente le tableau périodique des éléments chimiques selon Mendeleïev. Sur celui-ci, le cadre en gras précise les éléments considérés comme métaux lourds et sont marqués en grisé les éléments considérés comme toxiques dans divers documents (arrêtés, directives européennes, conventions internationales). Cette représentation souligne que plusieurs éléments toxiques n'appartiennent pas à la famille des métaux lourds. Certains de ces éléments possèdent des densités moyennes (métalloïdes : As, Se et Te) et même faible (Be).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanides					Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinides				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Le cadre en gras indique les métaux lourds et le fond grisé indique les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (Leygonie, 1993).

Figure 1. Tableau de la classification périodique des éléments.

Ce tableau souligne également que plus de 65 % des éléments lourds ne sont pas considérés comme dangereux pour l'homme et l'environnement. En prenant comme critère de toxicité leur concentration maximale admise dans une eau potable (Tableau 1), il apparaît que le Hg et le Cd sont 1000 fois plus toxiques que d'autres métaux de transition, comme le Cu ou le Zn. Dans une classe intermédiaire, se situent des éléments tels, l'As, le Cr, le Pb ou le Ni qui sont toxiques en solution aqueuse. Ainsi, par exemple, le Cr et le Pb, et dans une moindre mesure le Cu, provoquent des troubles au niveau des systèmes nerveux et respiratoire chez l'homme alors que les effets sur les écosystèmes se présentent sous diverses formes comme l'anémie chez les mammifères ou des effets neurologiques sur les comportements de la méso et macro faunes (Galsomies *et al.*, 1999). Enfin, d'autres métaux sont plutôt générateurs de goût (Na, Mg, K) ou de couleur (hydroxyde de Fe) (Leygonie, 1993).

Tableau 1. Concentrations admises pour l'eau potable distribuée suivant les normes françaises (décret 95-363 du 5 avril 1995 et 89-3 du 3 juin 1989).

Conc. max ($\mu g.l^{-1}$)	1	5	10	50	200	1000	5000	12000	50000	150000
Eléments métalliques	Hg	Cd	Ag Se Sn	As Cr Mn Ni Pb	Al Fe	Cu	Zn	K	Mg	Na
	Toxiques					Posant des problèmes à fortes concentrations				

Une classification des principaux éléments métalliques en fonction de leur degré de toxicité a été établie (Förstner et Wittman, 1983). Trois classes ont ainsi été définies : (1) classe des éléments non critiques : Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si, Cu et Zn ; (2) classe des éléments toxiques mais très insolubles ou très rares : Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru et Ba ; (3) classe des éléments très toxiques et relativement répandus : Be, Co, Ni, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb et Bi. En général, les métaux « libres », c'est-à-dire sous forme cationique, sont plus réactifs que ceux liés à des espèces chimiques minérales ou organiques présentant des propriétés complexantes. Toutefois, certaines formes organométalliques, comme le methyl-mercure (CH_3Hg^+) ou encore l'association d'éléments tels As, Cd, Cr, Ni et Zn avec des chlorures ou des sulfates augmentent la toxicité des complexes considérés (Galsomies *et al.*, 1999).

I.2 Les composés organiques

I.2.1 Généralités

Les composés organiques sont omniprésents dans la biosphère. Parmi ces composés figure le groupe des hydrocarbures qui se subdivise en deux sous catégories : les hydrocarbures aliphatiques (HA) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les propriétés physico-chimiques de chacune de ces catégories sont différentes et leurs origines peuvent être bien distinctes.

✍ *Les hydrocarbures aliphatiques*

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués de chaînes carbonées linéaires qui peuvent être saturées (alcanes) ou non (alcènes / alcynes). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur les composés aliphatiques à chaînes saturées : les *n*-alcanes (C_nH_{2n+2}, avec 8<n<33). La famille des *n*-alcanes est généralement subdivisée en 2 sous-groupes : les *n*-alcanes légers (chaîne linéaire ? 20 carbones) et les *n*-alcanes lourds (chaîne linéaire > 20 carbones).

✍ *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques*

Ce sont des molécules principalement formées par la condensation de cycles benzéniques. Cette condensation peut être linéaire (ex : anthracène) ou bien angulaire (ex : phénanthrène). La majorité des HAP est constituée de 2 à 6 cycles et les masses moléculaires varient approximativement entre 130 et 280 $g.mole^{-1}$. De la même manière que pour les composés aliphatiques, les HAP peuvent être subdivisés en 2 sous-groupes : les HAP de faible masse moléculaire et les HAP de masse moléculaire élevée. Il est communément admis que les HAP légers ont un nombre de cycles égal à 2 ou 3, alors que les HAP lourds sont composés de 4 à 6 cycles (Yang *et al.*, 1998 ; Zheng et Wan, 1997).

I.2.2 Toxicité des hydrocarbures

L'intérêt porté aux HAP est lié à la toxicité de certaines molécules auxquelles l'homme est susceptible d'être exposé via l'air, l'eau et les aliments. Les HAP étant solubles dans les lipides, ils pourront être absorbés par les tissus tels que les poumons, l'intestin ou même demeurer au niveau de la peau. La toxicité dépend très fortement de la molécule et de la dose considérée (Aboulkassim et Simoneit, 1995). Certaines molécules comme le dibenzo(ah)Anthracène (DahA), le benzo(a)Pyrène (BaP), l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) et le benzo(a)Anthracène (BaA) sont particulièrement toxiques et ont des effets cancérigènes et mutagènes. Devant l'impossibilité de mesurer l'ensemble des HAP, l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (Environmental Protection Agency, US-EPA) a établi une liste de 16 HAP regroupant les polluants prioritaires (Figure 2).

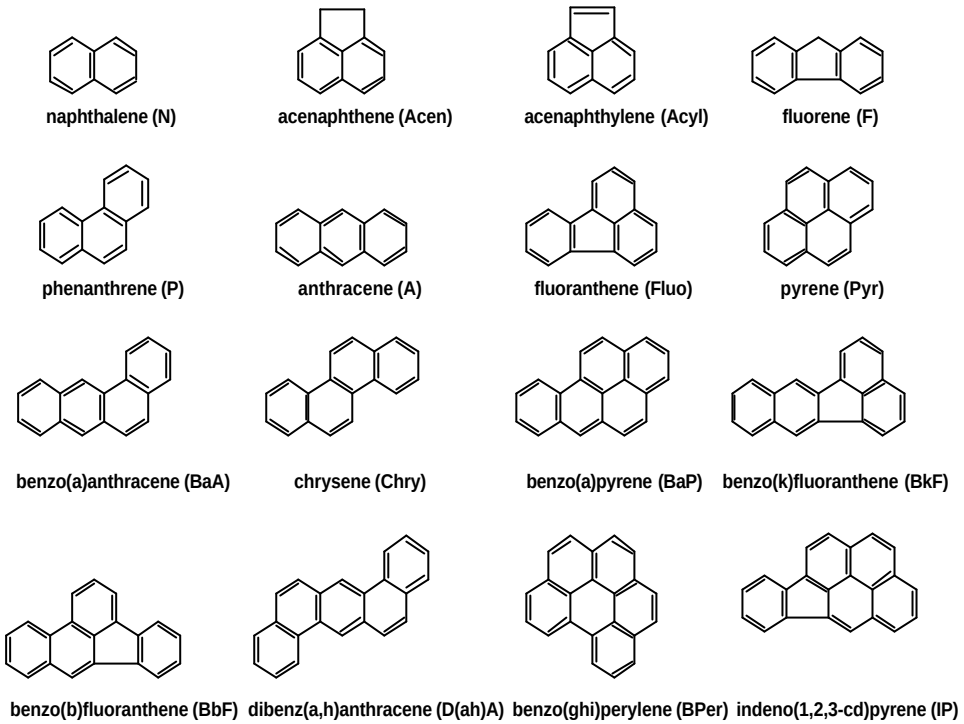


Figure 2. 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA.

La toxicité des hydrocarbures aliphatiques est moindre que celle des HAP. Cependant, l'inhalation de *n*-alcanes de C5 à C8 est susceptible de provoquer une dépression du système nerveux central et une exposition au *n*-hexane et cyclohexane peut provoquer une perte de myéline ou une dégénérescence des axones. Outre cet impact sanitaire, les composés aliphatiques sont connus pour leurs impacts environnementaux. Ainsi, les films huileux et quelque fois colorés qui se forment à la surface de l'eau diminuent fortement la capacité de ré-oxygénation de l'eau et perturbent les échanges eau-atmosphère. Ces mêmes films huileux peuvent, en enrobant les floculats, gêner les opérations de coagulation et de filtration dans les stations d'épuration (Jauzein *et al.*, 1995).

II LES PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Les éléments inorganiques, aussi bien que les composés organiques, peuvent être présents sous forme gazeuse ou solide dans l'atmosphère. Ainsi, par exemple, les éléments tels As, Hg, Se et S présentent des parts importantes, voire, majoritaires dans la phase gazeuse (Chiaradia et Cupelin, 2000). De même, les hydrocarbures se divisent en phases gazeuse et particulaire en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs tailles (Colombo *et al.*, 1999). Dans le cas des éléments inorganiques la forme particulaire reste prépondérante. Ces derniers sont associés à des particules atmosphériques qui sont leurs vecteurs de transport privilégiés (Koutrakis, 1984). Ainsi, la compréhension de la dynamique atmosphérique des polluants suppose une connaissance du comportement physico-chimique des particules de ce compartiment qui sont des constituants naturels de la biosphère. La présence de ces particules dans l'atmosphère résulte de processus naturels (érosion éolienne, émissions foliaires, activité volcanique, aérosols marins, etc.) et anthropiques (industries diverses, trafic automobile, usines d'incinération, chauffage domestique, etc.).

II.1 Les sources naturelles

Les sources naturelles d'aérosols sont multiples et produisent des types de particules très variés (Allen, 2001). Cependant, ce sont les zones arides et les océans qui produisent naturellement la majorité des aérosols présents dans l'atmosphère (D'Almeida *et al.*, 1991). Ces aérosols sont formés par des processus mécaniques de dispersion du substrat, qu'il soit terrigène ou marin.

II.1.1 Les poussières terrigènes

Le sol est constitué d'un fond géochimique correspondant à la teneur naturelle ou originelle en éléments traces ($< 1 g.kg^{-1}$) trouvée dans les sols en absence d'apport ou d'exportation. Cette présence n'est pas pour autant uniforme. Les teneurs en éléments traces d'un sol sont liées aux propriétés et à la nature de la roche mère et au climat. Ces composés minéraux ainsi exposés sont chimiquement et mécaniquement altérés par l'action combinée du vent, de l'eau et des variations de température (Pye, 1987). Cette altération permet de mettre en suspension des particules d'un diamètre supérieur à 0,1 µm constituées d'un assemblage de minéraux dépendant du sol érodé, mais principalement composées d'argiles, de quartz et de calcite (Gomes, 1990).

II.1.2 Les sels de mer

Le vent soufflant à la surface des océans crée des vagues qui sont responsables de la formation des particules d'aérosols d'origine marine. D'une part, les vagues produisent à leur crête des gouttelettes, dont les plus fines restent en suspension dans l'air et finissent par s'évaporer donnant naissance à des aérosols solides. D'autre part, l'éclatement des bulles produit par l'entraînement d'air lors du déferlement de la vague produit des particules atmosphériques. L'ensemble de ces processus produit des particules solides de diamètre supérieur à 0,2 µm (Pruppacher et Klett, 1997). Ces sels de mer sont principalement constitués de halite (NaCl), le plus abondant sel de l'océan auquel sont associés d'autres éléments. Cependant, la composition chimique exacte des particules de sels de mer reste relativement locale puisqu'elle découle de la composition de l'eau de l'océan dans la zone émettrice (Junge, 1964).

II.1.3 Les autres sources naturelles

L'un des principaux phénomènes naturels émetteur d'aérosols est le volcanisme. Sous le vocable volcanisme nous incluons l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui participent au transfert de la matière, de la terre vers l'atmosphère, par le biais de volcans aériens ou marins (Allen, 2001). Cependant, il existe d'autres phénomènes physiques naturels permettant la diffusion de particules dans l'atmosphère (Allen, 2001 ; D'Almeida *et al.*, 1991) tels les feux de forêts, de biomasses ou de cultures ou bien encore les sources thermales.

II.2 Les sources anthropiques

Deux types de sources anthropiques peuvent être distinguées. D'une part, les activités émettant directement vers l'atmosphère comme par exemple l'abrasion des pneumatiques et des plaquettes de frein ou encore les cimenteries. D'autre part, les particules formées par conversion gaz/particule qui représentent la majorité des aérosols d'origine anthropique. Cette conversion, qui intervient lors de tous les processus de combustion à haute température tels les moteurs automobile, les usines d'incinération ou les centrales thermiques, peut être effectuée de deux façons différentes : la nucléation homogène ou hétérogène de vapeur (Pruppacher et Klett, 1997).

II.2.1 Nucléation homogène de vapeur

Une telle nucléation se passe au niveau des produits de combustion. Cela concerne principalement les gaz de faible température d'ébullition qui se trouvent en super-saturation. Les vapeurs émises condensent sous forme de gouttes ou de particules après avoir réagi ou non en phase gazeuse. Les composés typiquement impliqués dans ces mécanismes sont les suies, les huiles, l'acide sulfurique, les sulfates ou encore les carbonates. Les particules formées recouvrent une large gamme de taille avec cependant un diamètre majoritairement inférieur à 0,1 µm.

II.2.2 Nucléation hétérogène de vapeur

Cette voie de conversion implique des particules d'aérosols préexistantes. Les éléments les plus volatils présents en phase gazeuse lors du processus de combustion se condensent à la surface des particules déjà présentes dans le milieu lors de la diminution de la température (Linton *et al.*, 1976). La taille de ces particules dépend de la quantité de matière ajoutée à l'aérosol initial mais cependant, elle est en général comprise entre 0,1 et 2 µm.

II.3 Caractérisation des particules atmosphériques

II.3.1 Taille des particules

Les particules d'aérosols présents dans l'atmosphère ont des tailles comprises entre 10^{-3} et 100 µm de diamètre (Lodge, 1991). Elles peuvent être séparées en trois classes (Whitby, 1976) :

- les grosses particules dont le diamètre est compris entre 2 et 100 µm ;
- les fines, de diamètre compris entre 0,1 et 2 µm ;
- les particules ayant un diamètre inférieur à 0,1 µm.

Ces dernières, constituant 90 % de la masse des aérosols atmosphériques, sont des noyaux de condensation appelés noyaux d'Aïtken. Ces aérosols ont une vélocité brownienne élevée et sont éliminés par impaction (Renoux, 1990). Cette distribution en taille dépend d'une part de l'origine de l'aérosol et d'autre part de la distance par rapport aux sources (Slinn, 1983). En général, les particules de taille inférieure à 2 µm sont formées par conversion gaz/particule, alors que celles de taille supérieure à 2 µm sont formées par des processus mécaniques. La relation existante entre les mécanismes de formation des particules atmosphériques et leur taille est schématisée en Figure 3.

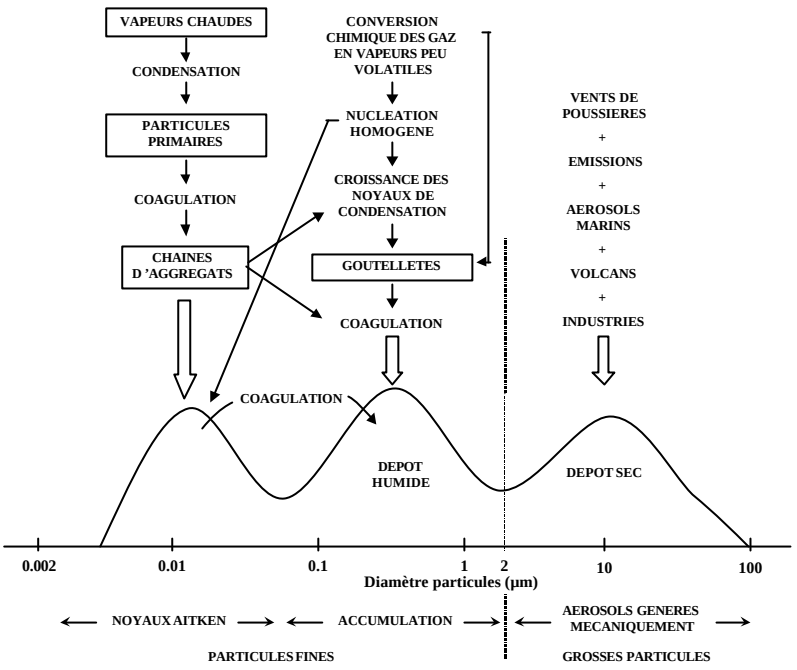


Figure 3. Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols atmosphériques selon Whitby (1976).

Il apparaît que les fines particules formées par nucléation homogène ou par condensation de gaz sur des particules préexistantes, peuvent passer dans le mode d'accumulation par coagulation. Les aérosols subissent des collisions les uns avec les autres du fait des mouvements thermiques ou browniens et s'agrègent en une particule de taille plus importante. Ce processus de grossissement est particulièrement important lors du transport longue distance des aérosols (Prospero et Ness, 1987).

II.3.2 Temps de résidence

La durée du séjour atmosphérique des aérosols varie en fonction de plusieurs paramètres dont les conditions météorologiques (vent, température, humidité), la nature des particules (matrice minérale ou organique) et surtout leur granulométrie (Junge, 1979). D'après Renoux (1990), dans la troposphère (0 à 11 km d'altitude), le temps de séjour le plus long (environ 10 jours) correspond à des aérosols de 0,1 µm. Par contre les particules les plus grosses (> 10 µm) et l'aérosol ultra-fin (10^{-4} à 10^{-3} µm) possèdent les temps de séjour les plus courts (quelques minutes à quelques heures) : leur principale cause de disparition est le dépôt sec. Dans la stratosphère (11 à 53 km d'altitude), la durée de vie d'une particule peut atteindre plusieurs années. Dans l'atmosphère, il y a une véritable dichotomie physique entre les particules fines (< 2 µm) et les plus grosses (> 2 µm) qui évoluent de façon tout à fait indépendante et disparaissent par des mécanismes séparés. Un des corollaires à ces phénomènes de temps de résidence est la distance de transport des particules atmosphériques qui est comprise entre quelques mètres (pour les plus grosses) et des milliers de kilomètres (pour les plus fines) (Boutron *et al.*, 1993 ; Wrobel *et al.*, 2000).

II.3.3 Composition chimique des aérosols

L'origine des aérosols est étroitement corrélée avec leur taille, il apparaît une augmentation de la fraction insoluble avec la taille des particules (Pruppacher et Klett, 1997). Ces changements reflètent l'évolution de la nature des particules dans les différentes classes de

taille et particulièrement de leur mode de formation, c'est-à-dire un arrachement au substrat terrestre ou une conversion gaz/particule (Heintzenberg, 1998). Les prélèvements d'aérosols à leur source mettent ainsi en évidence que les aérosols anthropiques sont principalement composés d'espèces solubles. Ainsi, les particules urbaines (émises par des sources anthropiques) mais également celles d'origine marine possèdent une fraction soluble plus importante que les aérosols provenant de l'érosion éolienne. La première catégorie, constitué des particules anthropiques est formée d'éléments comme les sulfates, les nitrates, des métaux lourds tels Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, V et Zn (Giusti *et al.*, 1993 ; Heintzenberg, 1998 ; Sternbeck *et al.*, 2002) et des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (Colombo *et al.*, 1989). La fraction grossière terrigène contient principalement de la matière insoluble comportant essentiellement Al, Fe, Si de même que Ca, K et Mg, des carbonates (Gomes, 1990), alors que les particules issues du pétillement marin sont principalement constituées de halite avec des quantités variables de CO_3, SO_4, K, Mg et Ca (Pruppacher et Klett, 1997). Toutefois, plusieurs observations montrent que les particules prélevées en zone éloignée ne présentent pas des compositions uniformes, typiques de celle des zones sources, mais plutôt des mélanges de plusieurs types d'aérosols (Levin et Ganor, 1996).

II.4 Les modes de dépôts

Les particules peuvent être éliminées de l'atmosphère par des processus de piégeage, lessivage ou par gravitation. Le premier phénomène concerne les particules qui se trouvent piégées lors de la formation des gouttes d'eau nuageuses. Le second mécanisme se produit lorsque les particules atmosphériques sont lessivées durant les précipitations. Le dernier phénomène est le dépôt sec (Renoux, 1990 ; Vukmirovic *et al.*, 1997). Ces modes d'élimination des particules de l'atmosphère permettent de définir deux processus de dépôt atmosphérique : les retombées sèches et les retombées humides. La nature des sources, les conditions météorologiques et les caractéristiques physiques des composés piégés sur ces particules (taille de la particule, pression de vapeur, solubilité, température) déterminent ces deux processus (Galloway *et al.*, 1982 ; Harrison *et al.*, 1993).

II.4.1 Les retombées sèches

Ce type de retombées atmosphériques fait intervenir des processus physico-chimiques complexes qui dépendent principalement de deux paramètres (Bidleman, 1988 ; Golomb *et al.*, 1997 ; Zobrist *et al.*, 1993). D'une part, le dépôt sec est fonction de la nature des particules, à savoir du type de la source émettrice, de la taille et de la composition des particules et de leur vitesse de chute. D'autre part, les conditions extérieures, regroupant les conditions météorologiques (vitesse du vent, turbulence, température) ou la nature des milieux récepteurs (herbe, sol, surface imperméable, eau, etc.) interviennent sur ce type de dépôt. Ainsi, les retombées sèches, nettement influencées par la granulométrie des particules, peuvent être distinguées en 3 modes :

- la gravitation, qui concerne généralement les grosses particules (> 2 µm) ;
- le mouvement Brownien, concerne les plus petites particules (< 0,1 µm) qui migrent grâce à leur agitation thermique propre ;
- l'impaction et l'interception, qui mettent en cause l'interaction entre les particules et les surfaces réceptrices et qui concernent toutes les classes de taille de particule.

II.4.2 Les retombées humides

Le dépôt humide est composé de deux processus distincts d'élimination des aérosols : le "rain-out" et le "wash-out".

Le "rain-out" résulte de la capture des particules par les gouttelettes d'eau nuageuses en cours de formation (Flament, 1985). Les particules fines et les gaz, qui peuvent être transportés haut dans la troposphère sont ainsi incorporés lors de la formation des gouttes de pluie (Galloway *et al.*, 1982).

Le "wash-out" est le piégeage des particules lors d'évènements pluvieux, entre le nuage et le sol, soit par capture à la suite de chocs, soit par entraînement de l'air déplacé lors de la chute des gouttes (Flament, 1985 ; Golomb *et al.*, 1997). Ce lessivage dépend notamment de la hauteur des nuages et de l'efficacité de la collision (rôle du diamètre des gouttes et des particules). Flament (1985) a trouvé que l'efficacité deviendrait négligeable pour des aérosols de taille inférieure à 2 µm. Ce processus d'élimination des aérosols ne concerne donc pas la même classe de taille que le processus de "rain-out".

II.5 Conclusion

Ce paragraphe a rassemblé des informations sur la caractérisation des particules atmosphériques et leurs mécanismes de déposition. Il est apparu que les particules atmosphériques possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en fonction de leurs origines. Les particules anthropiques, issues des phénomènes de combustion, ont des tailles inférieures à 2 µm et sont solubles alors que les particules naturelles, issues principalement de l'érosion des sols, ont des tailles plus conséquentes (> 2 µm) avec une fraction réfractaire plus importante. Cette différence de granulométrie induit des différences de temps de séjour atmosphérique, de distance de parcours et de mode de déposition entre les particules naturelles et anthropiques. Ainsi, ces dernières restent plus longtemps dans l'atmosphère, sont transportées sur des distances plus grandes et sont soumises à des mécanismes de déposition complexes qui comprennent à la fois les retombées sèches et les retombées humides.

III FLUX DE RETOMBEES ATMOSPHERIQUES DE POLLUANTS

Il apparaît intéressant de mesurer les flux de retombées atmosphériques afin de connaître les quantités d'éléments se déposant sur les différents milieux récepteurs. Néanmoins, avant de procéder à cette évaluation quantitative, il semble nécessaire d'étudier la méthodologie de collecte de ce type d'échantillon. En effet, dans le cas des éléments inorganiques, et plus particulièrement concernant les éléments métalliques, diverses techniques de collecte sont utilisées. Il semble donc utile de comparer les différentes techniques de collecte et de traitement des échantillons pour ce type d'éléments.

III.1 Modes de déposition

Préalablement à la comparaison des modes de collecte, il est important d'étudier les mécanismes prépondérants de dépositions de ces retombées, à savoir l'importance relative des retombées sèches et humides.

III.1.1 Les éléments métalliques

Le Tableau 2 présente la participation du dépôt sec de certains métaux au dépôt atmosphérique total, c'est-à-dire la somme des dépôts secs et humides, dans différents milieux. Globalement, le dépôt sec est le mode de dépôt préférentiel avec une participation importante quel que soit le milieu d'étude. En effet, la part relative du dépôt sec par rapport au dépôt total est supérieure à 43 % quel que soit l'élément considéré et le type de milieu. Pour des éléments tels que l'Al, le Cd, le Cr, le Pb, le Fe et le Zn, cette fraction est même majoritaire représentant de 50 à 80 % des retombées totales. Par contre le Mn, le Ni et le Co semblent être des éléments

dont le mode de dépôt préférentiel est le type humide, puisque le dépôt sec ne présente respectivement que 43, 47 et 48 % du dépôt total.

Tableau 2. Contribution de la fraction sèche (%) au dépôt atmosphérique total.

Sites	Al	Cd	Cr	Cu	Pb	Fe	Zn	Mn	Ni	Co
Urbain[1]	-	77	-	78,5	81	-	79	-	-	-
Semi urbain[2]	-	50	-	73	81	-	52	-	49	74
Côtier[3]	66	50	80	53	56	80	77	43	47	48

[1] (Garnaud *et al.*, 2001) ; [2] (Migon *et al.*, 1997) ; [3] (Guieu *et al.*, 1997)

III.1.2 Les éléments majeurs

Les contributions des apports atmosphériques secs et humides varient entre les éléments majeurs. Le Tableau 3 présente les parts relatives de flux de dépôt sec par rapport au dépôt total pour des sites urbains et semi-urbains.

Tableau 3. Contribution des flux de dépôts sec (%) au flux de dépôt total en milieux urbains et semi-urbains.

Sites	Ca	K	Mg	Na	P	S
Turquie[1]	93	50	78	71		45
Italie[2]	35	28	27	21		19
Espagne[2]	37	50	47	54		37
Paris[3]	77	66	100	51	63	68
Fontainebleau[3,*]	44	50	50	20		45

[1] (Kaya et Tuncel, 1997) ; [2] (Torfs et Van Grieken, 1997) ; [3] (Garnaud, 1999) ; * = site semi-urbain.

Quel que soit l'élément considéré, la part de dépôt sec varie fortement d'un site à l'autre. En effet, à l'exception du P, pour lequel nous n'avons qu'une seule estimation, les parts relatives de dépôt sec varient de 35 à 93, 28 à 66, 27 à 100, 21 à 71 et 19 à 68 % respectivement pour Ca, K, Mg, Na et S, les parts les plus faibles étant déterminées en Italie (Torfs et Van Grieken, 1997). Ces variations sont également importantes au sein d'une même étude puisque Garnaud (1999) a déterminé une fraction sèche comprise respectivement entre 52 à 98, 20 à 90, 16 à 81 et 31 à 96 pour le calcium, le potassium, le sodium et les sulfates.

III.1.3 Les composés organiques

L'étude des proportions des différents types de dépôts atmosphériques des composés organiques porte principalement sur les HAP. Le Tableau 4 présente la contribution du dépôt sec au dépôt total pour les HAP en milieux urbains.

Tableau 4. Contribution de la fraction sèche des HAP au dépôt atmosphérique total (%).

	Leister et Baker (1994)	Dickhut et Gustafson (1995)	Golomb *et al.* (1997)	Golomb *et al.* (1997)
Naphtalène			48	30
Acénaphtylène			63	85
Acénaphtène			68	44
Fluorène	50		44	67
Phénanthrène	57	58	70	50
Anthracène	50	71	83	41
Fluoranthène	52	79	79	62
Pyrène	43	80	80	66
Chrysène	71	83	82	57
Dibenzothiophène			59	58
Perylène			95	75
Benzo(ghi)perylène	85	82	85	61

Cette contribution varie de 30 à 48 % dans le cas du Naphtalène qui est l'élément le plus léger, et par conséquent, le plus volatil, mais atteint 85 % dans le cas de l'Acénaphtylène dont le poids moléculaire est similaire. Quelle que soit la masse moléculaire de ces composés, la contribution du dépôt sec est importante et le plus souvent majoritaire. Ainsi, quel que soit le polluant considéré, la contribution du dépôt sec est importante dans l'estimation des flux de retombées totales.

III.2 Techniques de collecte

Les techniques de collectes varient suivant le type de retombées qui doit être échantillonné. La technique la plus simple concerne la collecte des retombées totales et devient plus contraignant pour la collecte des retombées humides et sèches.

III.2.1 Collecte des retombées totales

Le dépôt total est le plus simple à obtenir puisqu'il ne distingue pas les retombées sèches et humides. Un flacon surmonté d'un entonnoir permet la détermination de ce type de dépôt, avec cependant quelques différences suivant les travaux. Ainsi, par exemple, l'entonnoir peut être surmonté d'un cylindre d'une vingtaine de centimètres afin de permettre la collecte de la neige (utilisé dans les réseaux de collecte danois et norvégien) ou encore être protégé par une grille en plastique pour diminuer l'entrée d'insectes (utilisé dans le réseau de collecte de l'Ecole des Mines de Douai). De plus, il semblerait que des biais apparaissent dans l'estimation des flux de déposition totale, dus (1) à la géométrie des entonnoirs (Golomb *et al.*, 1997), (2) au matériaux constitutifs du collecteur (certains utilisent du matériel en polyéthylène basse et haute densité (Landing *et al.*, 1998 ; Lindberg et Harriss, 1981 ; Morselli *et al.*, 1999 ; Vukmirovic *et al.*, 1997) alors que d'autres utilisent du téflon (Landis et Keeler, 1997 ; Sweet *et al.*, 1998) ou encore (3) à la période de collecte (qui est de 7 jours (Kaya et Tuncel, 1997 ; Vukmirovic *et al.*, 1997) ou 30 jours (Landing *et al.*, 1998 ; Morselli *et al.*, 1999 ; Thoni *et al.*, 1999)). Enfin, la plupart des protocoles de collecte des retombées atmosphériques ne comporte pas d'étape de rinçage des entonnoirs à la fin des périodes de collecte (Migon *et al.*, 1997 ; Thoni *et al.*, 1999). Or, il semble qu'une part non négligeable des retombées atmosphériques reste adsorbée sur les parois des entonnoirs (Landis et Keeler, 1997). Enfin, une estimation des précipitations doit être faite en parallèle afin d'évaluer les pertes par évaporation qui existent sur ce type de collecteurs ouverts (Garnaud, 1999).

III.2.2 Collecte des retombées humides

Les retombées humides sont collectées grâce à des collecteurs munis de couvercle et de détecteur de précipitations. Ainsi, lorsque des événements pluvieux sont détectés, le couvercle protégeant un flacon se retire afin de permettre la collecte des précipitations et se remet en place à la fin (Garnaud *et al.*, 1999 ; Kim *et al.*, 2000 ; Landis et Keeler, 1997). Certains systèmes de collecte adaptent une filtration automatique de la pluie lors de leur échantillonnage, permettant ainsi de séparer la fraction dissoute de la fraction particulaire. Ce procédé est particulièrement intéressant dans le cas des polluants dissous car les problèmes liés à l'évolution de la répartition dissous / particulaire sont ainsi évités. Le point faible de ce type de collecte réside dans le temps de réponse du détecteur au début, à la fin et aux types d'événements pluvieux (pluie, neige, brume, etc.) (Garnaud, 1999).

III.2.3 Collecte des retombées sèches

Il existe plusieurs techniques de collecte des retombées sèches. Les valeurs de flux peuvent être obtenues par mesure directe, par différence entre les retombées totales et humides

ou encore par l'association d'un modèle de calcul de vélocité et de la mesure de concentrations d'aérosols atmosphériques (Migon *et al.*, 1991 ; Viskari *et al.*, 1997).

✍ *Mesure directe des dépôts secs*

Généralement, peu d'échantillonnage direct de la retombée sèche a été entrepris (Zobrist *et al.*, 1993) du fait de problèmes méthodologiques importants (Migon *et al.*, 1997). En effet, la quantification de ce type de retombées est difficile du fait, d'une part, de l'hétérogénéité spatiale et temporelle des particules et d'autre part, des interactions entre la surface de collecte et l'atmosphère qui peuvent influencer les quantités de dépôt (Yi *et al.*, 1997). Ainsi, la nature de la surface de collecte (surfaces sèches, graisseuses ou films d'eau), joue un rôle primordial dans l'efficacité de la collecte des aérosols. Les travaux, qui ont utilisé des surfaces sèches telles que des boîtes de pétris, des filtres ou encore des plateaux en téflon ou polyéthylène (Davidson *et al.*, 1985 ; Davidson et Wu, 1990 ; Dolske et Gatz, 1985), ont montré que la géométrie de ce type de collecteur présente un effet notable sur les quantités de particules collectées. Les collectes effectuées sur graisses (Noll *et al.*, 1988) ont montré des résultats satisfaisants (plaque de polymère « DIEM » suivant la norme Afnor NF X 43-007-1973) par rapport aux modèles existants avec cependant des problèmes d'interactions entre les surfaces graisseuses utilisées et les éléments existant sous forme particulaire et gazeuse. La dernière technique consiste à collecter les particules sur un film d'eau afin de piéger l'ensemble des particules qui se déposent sans toutefois créer d'interactions entre le film d'eau et l'échantillon (Morselli *et al.*, 1999 ; Yi *et al.*, 1997). Ce type de collecte semble conduire à l'estimation la plus fiable des flux de retombées sèches (Garnaud *et al.*, 1999 ; Morselli *et al.*, 1998).

✍ *Mesure des dépôts secs par différence*

Cette deuxième méthode d'évaluation des retombées sèches est indirecte, et bien que plus simple que la méthode précédente, elle comporte deux étapes. Il est nécessaire de collecter les retombées humides et les retombées totales de façon séparée, la quantité de dépôt sec s'obtenant ainsi par différence des flux de retombées totales et humides.

✍ *Modélisation des flux de dépôts secs*

Cette dernière technique associe une mesure atmosphérique et un calcul de vitesse de chute. La mesure sur le terrain concerne les particules atmosphériques en suspension dans l'air à l'aide d'une pompe associée à des filtres (Landing *et al.*, 1998). Cette concentration ainsi obtenue est ensuite multipliée par la vitesse de chute des particules pour chaque région, afin d'obtenir des valeurs de flux de retombées sèches (Injuk *et al.*, 1998). Cette méthode présente des biais dans l'estimation des flux du fait des différentes valeurs déterminées pour la vélocité. En effet, l'obtention de celle-ci varie bien évidement en fonction de la taille des particules, mais également avec le lieu de mesure et suivant l'élément considéré (Davidson *et al.*, 1981 ; Migon *et al.*, 1991).

III.2.4 Conclusion

Ainsi, chacune de ces méthodes possède ses propres qualités et défauts dans la collecte et l'évaluation des retombées atmosphériques. Si le choix de la méthode dépend fortement des moyens mis à disposition, il peut cependant engendrer des effets plus ou moins importants sur les valeurs des flux. Le choix d'une méthode nécessite donc une comparaison des différentes techniques.

III.3 Traitement des échantillons

Cette partie ne traite que des éléments inorganiques. En effet, les échantillons de retombées atmosphériques collectés pour l'analyse de composés organiques subissent un traitement permettant leur quantification dans la fraction totale, comprenant l'analyse des fractions dissoute et particulaire (Golomb *et al.*, 1997 ; Ollivon *et al.*, 2002). Ce protocole de traitement sera décrit en détail dans le chapitre V, lors de la présentation des résultats de flux de retombées atmosphériques d'hydrocarbures. Les éléments inorganiques, quant à eux, peuvent suivrent deux traitements distincts. D'une part, une acidification à pH <1 permet de mesurer les espèces contenus dans la fraction acido-soluble des particules et, d'autre part, une digestion acide permet de mesurer la totalité des espèces, à savoir celles contenues dans les fractions acido-soluble et insoluble.

✍ *La fraction acido-soluble*

Cette fraction s'obtient en laissant les échantillons en contact avec de l'acide (nitrique ou chlorhydrique) pendant 1 à 7 jours (Church *et al.*, 1984 ; Garnaud *et al.*, 1999). Cette fraction contient la majorité des ETM provenant des sources anthropiques. En effet, Desboeufs *et al* (2001) ont montré que la solubilité des éléments minéraux adsorbés sur des particules de cendres volantes provenant de la combustion incomplète de fuel était supérieure à 60 % après 2 h à pH 4,7 à l'exception des éléments les plus réfractaires comme l'Al, le Fe et le Si. Il apparaît que la solubilité des éléments dépend fortement de leur origine. Ainsi, la fraction soluble à des pH faibles (de l'ordre de 1) est majoritairement engendrée par des particules provenant des sources anthropiques. En effet, ces types de sources émettent des aérosols fins (< 2 µm) qui possèdent des surfaces d'échange plus grandes que les grosses particules. Cette propriété physique, induisant un rapport surface - volume plus grand, permet aux éléments métalliques d'être plus proches de la surface des particules et donc, d'être plus facilement disponibles durant l'étape de solubilisation (Sweet *et al.*, 1998). Sandroni et *al.* (2002) ont quantifié cette fraction acido-soluble pour les métaux lourds les plus couramment étudiés. Il apparaît ainsi que les éléments tels le Cd, Cu, Ni, Pb et Zn d'origine majoritairement anthropique sont solubles respectivement à 91, 83, 84, 97 et 98 % à un pH de 2.

✍ *La fraction insoluble*

Cette fraction est généralement constituée de particules silicatées. Les métaux contenus dans ce type de particules sont liés par des liaisons covalentes fortes. Les éléments constitutifs de ce type de réseau sont le Si, l'Al ou le Fe qui peuvent être des substituts du silicium (Caillère *et al.*, 1982). La solubilité de tels aérosols, provenant principalement d'actions mécaniques (particulièrement de l'érosion des roches) reste faible du fait de la taille des particules (> 2 µm). Par exemple, l'Al, le Fe et le Si ont une solubilité inférieure à 10 % dans des échantillons de sol saharien à des pH de 2 (Guerzoni *et al.*, 1999). Ainsi, afin de solubiliser cette fraction, il est nécessaire de procéder à une étape de minéralisation des échantillons par différents procédés utilisant des acides tels l'acide perchlorique ou l'acide fluorhydrique (Ducceschi *et al.*, 1999 ; Hovmand et Kemp, 1998 ; Migon *et al.*, 1997 ; Sweet, 1999 ; Thoni *et al.*, 1999 ; Yi *et al.*, 1997). Ces procédés, bien maîtrisés à ce jour, peuvent être effectués indifféremment sur banc à sable ou en bombes fermées, ces dernières ayant l'avantage de limiter les risques de contamination des échantillons (Garnaud *et al.*, 1999 ; Migon *et al.*, 1997).

Ainsi, l'étude des fractions acido-solubles et insolubles semble permettre une distinction des éléments provenant des sources naturelles et anthropiques. Pour les éléments ayant ces deux types de sources, la part anthropique sera sous forme acido-soluble alors que la part naturelle sera contenue dans la fraction insoluble. En effet, ces derniers (Al, Cr, Fe, K, Mn, Si,

Ti, etc.) possèdent une distribution granulométrique bi-modale, avec un premier pic pour des tailles de particules inférieures à 2 µm et un second pic pour des tailles de particules supérieures à 2 µm, (Kasahara *et al.*, 1996). Le premier maximum correspond aux particules d'origines anthropiques et le second aux particules d'origines terrigènes. De plus, Desboeufs *et al.* (2001) ont montré que la solubilité de l'Al, du Fe et du Si est respectivement 430, 950 et 13 fois supérieure pour des particules anthropiques par rapport à des particules terrigènes à des pH inférieurs à 4. Une étude des fractions acido-solubles peut donc permettre une bonne estimation des flux d'éléments d'origine anthropique mais, induit une sous-évaluation des éléments d'origines terrigènes.

III.4 Flux des retombées atmosphériques en milieux faiblement urbanisés

La détermination de l'impact des activités urbaines sur les retombées atmosphériques est assujettie à l'évaluation des niveaux de fond dans des zones éloignées. En effet, afin de connaître les apports anthropiques d'un ensemble de sources, il est primordial de connaître les quantités présentes sans l'apport direct de ces dernières. Cependant, cette tâche est difficilement réalisable à l'échelle globale du fait des grandes variations en fonction des sites. En effet, des travaux ont montré des influences marquées sur les flux de retombées atmosphériques en fonction des zones d'études. Ainsi Ridame *et al.* (1999) ont montré une perturbation des flux déterminés en Corse due aux vents sahariens transportant des particules chargées principalement d'Al, de Fe et de Si alors que Injuk *et al.* (1998) ont montré l'influence des embruns marins, porteurs principalement de Na, S et Mg sur les collectes de retombées atmosphériques effectuées sur les côtes belges. Néanmoins, le moyen le plus utilisé pour cette évaluation semble être l'étude des flux sur plusieurs sites faiblement anthropisés.

III.4.1 Flux d'éléments traces métalliques en zones faiblement urbanisées

Le Tableau 5 regroupe les flux annuels de retombées atmosphériques totales des principaux éléments métalliques des zones rurales ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$).

Tableau 5. Flux atmosphériques annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de dépôt total en milieux semi-rural et rural.

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
Grande-Bretagne[1]	160000	1300	80			1200			2200	1200	2400			4700			7200
	65000	980	30			640			1200	320	1000			1600			2800
France, Fontainebleau[2]			80			2600					2700						16500
France, Corse[3]	220500		55			1050	137000		6400	400	900						5150
Danemark[4]			52	70	250	860	67800		6600	300	1300					460	10500
			33	30	230	710	98400		3400	250	1500					410	9000
Belgique[5]					2440	2030	79000		1300	1680	5490		230	1020	3860	910	7370
Etats-Unis[6]			458		208	3100			4200	800	1470		572			338	8800
			452		202	1870			2810	610	1590		572			141	6000
			494		1063	4150			4500	740	1780		725			600	16500
France, Méditerranée[7]			66	128		2190				1351	3139						80300
Norvège[8]		571	83	37	187	1340	20317	48	1675	858	2100	63		921		573	4865

[1] Lawlor et Tipping (2003) ; [2] Gamaud et al. (2001) ; [3] Ridame et al. (1999) ; [4] Hovmand et Kemp (1998) ; [5] Injuk et al. (1998) ; [6] Sweet et al. (1998) ; [7] Migon et al. (1997) ; [8] Berg et al. (1994).

Cette comparaison des flux obtenus en Europe et aux Etats-Unis souligne une assez bonne homogénéité des flux de chaque élément dans l'hémisphère nord. Les ordres de grandeurs déterminés pour chaque élément lors de ces différents travaux sont identiques. Afin d'illustrer cette constatation, nous avons calculé, pour chaque élément considéré, le rapport entre la valeur du flux le plus élevé et le plus faible sur l'ensemble des résultats du Tableau 5. Le rapport entre ces deux valeurs, témoignant de l'amplitude des variations, est compris entre 1 et 7 quel que soit l'élément considéré à l'exception du Cd, Cr et Zn. Ces trois éléments

montrent des variations plus importantes. Les flux de Cd déterminés aux Etats-Unis par Sweet *et al.* (1998) sont supérieurs d'un facteur 7 à l'ensemble des flux déterminés en Europe avec un rapport entre les flux extrêmes atteignant 16. Les flux de Cr montrent également des variations fortes, comprises entre 190 et 2500 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$. Enfin, une valeur de flux de Zn, mesurée à 80 000 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ en zone méditerranéenne par Migon *et al.* (199) augmente la variabilité des flux de cet élément avec un facteur 30 entre les flux extrêmes. Ces fortes dispersions montrent un impact plus marqué des sources ponctuelles sur les valeurs des flux atmosphériques de ces éléments.

III.4.2 Flux d'éléments majeurs en zones faiblement anthropisées

Le Tableau 6 regroupe les principaux résultats de flux annuels d'éléments majeurs sur l'ensemble de l'Europe.

Tableau 6. Flux annuels de déposition atmosphérique d'éléments majeurs ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) en zones rurales.

	Ca	Mg	K	Na	$S\text{-}SO_4$
Europe du Nord[1]	1200	715	269	1067	1277
Europe de l'ouest (Atlantique)[1]	1468	797	374	3353	2918
Europe de l'est[1]	1816	331	371	685	3011
Europe du sud (Méditerranée)[1]	1856	475	425	1037	1798
Italie[2]	932	102	140	276	755
	966	88	137	265	819
Italie[3]	2310	227	215	481	1648
	2296	212	261	419	1206
	2520	230	187	409	1205
	1630	168	199	262	1202
	804	94	137	232	770
Fontainebleau, France[4]	360	48	156	345	352
Norvège[5]	162	162	110	1343	448

[1] De Vries *et al* (2003) ; [2] Balestrini et Tagliaferri (2001) ; [3] Balestrini *et al.* (2000) ; [4] Garnaud (1999) ; [5] Torset et Semb (1998)

Les dispersions des flux d'éléments majeurs diffèrent suivant les éléments. Ainsi, le K et le S présentent des rapports entre leurs flux extrêmes respectivement égaux à 4 et 9, tendant à montrer une certaine homogénéité à l'échelle européenne. Le Ca, Mg et Na, à l'instar des éléments métalliques tels Cd, Cr et Zn, montrent des fluctuations plus importantes, les rapports entre leurs flux extrêmes étant respectivement égaux à 16, 17 et 14. Ainsi, il semblerait que ces trois éléments, et dans une moindre mesure le S, soient plus sujets à des variations locales.

III.4.3 Flux d'éléments organiques en milieux faiblement anthropisés

L'étude quantitative des flux de retombées atmosphériques d'hydrocarbures n'est pas fréquente. Les travaux portent généralement sur des études de distribution qui donnent accès à des informations concernant les origines. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques par exemple, il n'existe actuellement aucun recensement quantitatif des flux de retombées atmosphériques. Les seuls travaux effectués sur ce type de polluants concernent l'étude des distributions dans les aérosols (Aboulkassim et Simoneit, 1995 ; Colombo *et al.*, 1999 ; Hillery *et al.*, 1998). Concernant les HAP, les études quantitatives existent en nombre limité, la plupart des travaux portant sur les milieux urbains et exprimant les résultats sous forme de HAP totaux, c'est-à-dire la somme des flux des différents HAP considérés. Le Tableau 7 résume les quelques flux annuels de retombées atmosphériques des HAP obtenus en zones faiblement anthropisées. Les dispersions observées sont faibles puisque les valeurs du rapport entre les flux extrêmes sont comprises entre 1 et 3. Les HAP étant reconnus comme principalement d'origine anthropique (Dorr *et al.*, 1996 ; Fromme *et al.*, 1998 ; Viskari *et al.*, 1997 ; Yang *et*

al., 1998 ; Zheng et Wan, 1997), il semblerait donc qu'une contamination assez homogène, d'origine anthropique, soit présente sur l'ensemble des zones rurales de l'hémisphère nord. De plus, cette comparaison des différents travaux illustre les erreurs potentielles qui peuvent intervenir lors de la comparaison des flux totaux si les mêmes molécules ne sont pas prises en compte dans la somme. En milieu semi-rural chacun des HAP mesuré, excepté le naphtalène, présente une valeur de flux supérieure à celle obtenue en milieu rural.

Tableau 7. Flux annuels de déposition atmosphérique (µg.m^{-2}.an^{-1}) d'HAP en zones semi-rurales et rurales.

	Semi-rural	**Rural**			
	Etats-Unis[a]	**Etats-Unis**[a]	**Etats-Unis**[b]	**Etats-Unis**[c]	**Allemagne**[d]
Acénaphtène	5	2			
Acénaphtylène	5	3			
Anthracène	10	4	2	1	
Benzo(a)pyrène					7
Benzo(b)fluoranthène					19
Benzo(e)pyrène					8
Benzo(ghi)perylène	29	4	13	11	6
Benzo(k)fluoranthène					5
Chrysène	99	10	17	12	
Coronène					6
Dibenzothiophène	35	13			
Fluoranthène	129	24	31	24	28
Fluorène	50	23	4		
Naphtalène	207	240			
Perylène	12	3			
Phenanthrène	215	42	21	19	32
Pyrène	98	17	35	20	16
? **HAP**	898	393	123	87	127

[a]Golomb *et al.* (1997); [b]Leister et Baker (1994); [c]Dickhut et Gustafson (1995); [d]Horstmann et Mclachan (1998).

Cette constatation est confirmée par la comparaison des flux de HAP totaux relevés dans les milieux semi-rural et rural durant la même étude. Cette quantité, évaluée à 900 µg.m^{-2}.an^{-1} en milieu semi-rural, est supérieure d'un facteur 2 à celle du milieu rural. Une décroissance apparaît donc dans les flux de retombées atmosphériques des HAP, des sites proches des zones anthropiques vers les milieux ruraux.

III.5 Flux de retombées atmosphériques en zone urbaine

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I, II.2) et comme nous le développerons plus en détail dans le chapitre II, dans ce type de milieu, les sources potentielles sont nombreuses. De plus, une variation des flux de retombées atmosphériques a été mise en évidence autour des sources ponctuelles, en fonction des conditions météorologiques (Morselli *et al.*, 2002) ce qui conduit à des difficultés de quantification à l'échelle d'une zone urbaine. Cependant, les collectes effectuées sur un même site, sur des périodes relativement longues (de 7 à 30 jours) semblent permettre l'estimation de la pollution, intégrant l'ensemble des sources ainsi que leurs variations dans la zone d'étude (Golomb *et al.*, 1997 ; Injuk *et al.*, 1998 ; Migon *et al.*, 1997 ; Ollivon *et al.*, 2002).

III.5.1 Flux d'éléments métalliques en zones urbaines

Le Tableau 8 regroupe les flux annuels (µg.m^{-2}.an^{-1}) d'éléments métalliques obtenus sur différents sites urbains. Les éléments considérés présentent des variations importantes suivant les sites. Les flux de Cd, par exemple, montrent une variation d'un facteur 22 entre des travaux

effectués à Paris en 1996 (Garnaud *et al.*, 2001) et à Bordeaux en 1999 (Maneux *et al.*, 1999) avec des flux respectivement de 1090 et 50 µg.m^{-2}.an^{-1}.

Tableau 8. Flux de déposition atmosphériques annuels (µg.m^{-2}.an^{-1}) d'éléments métalliques en zones urbaines

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Chine[1]			70	190	6430	18600	555000	8980	8350	12700			2090	104000
Chatou[2]			340			7900				32500				71100
Paris[2]			1090			24700				39100				112900
Créteil[2]			200			9400				30500				46100
Bordeaux[3]			90			1480			1420	3610				14070
			50			770			650	3190				14400
Etats-Unis[4]	22000	26	260	76	2900	2400	160000	3700	1700	2300	42	18		7600
	13000	19	280	40	2500	2600	130000	3100	1400	1400	38	29		8000
Yougoslavie[5]						17900				23000				44200

[1] Wong *et al.* (2003) ; [2] Garnaud *et al.* (2001) ; [3] Maneux *et al.* (1999) ; [4] Golomb *et al.* (1997) ; [5] Vukmirovic *et al.* (1997).

Dans le cas des autres éléments, les facteurs de variation extrêmes sont de 32, 28, 15 et 13 respectivement pour le Cu, Pb, Zn et Ni et restent inférieurs à 4 pour les autres éléments. Ces résultats montrent la grande hétérogénéité des flux de retombées atmosphériques de ces éléments qui résultent probablement (1) de la différence de proximité des sources suivant les sites de collecte et (2) de la différence d'intensité d'émission de ces sources.

III.5.2 Flux d'éléments majeurs en zones urbaines

Le Tableau 9 présente les résultats des flux (mg.m^{-2}.an^{-1}) d'éléments majeurs obtenus principalement en Europe durant les dix dernières années.

Tableau 9. Flux de déposition atmosphériques annuels (mg.m^{-2}.an^{-1}) d'éléments majeurs en zones urbaines.

	Ca	K	Mg	Na	S	P-HPO_4
Chine[1]	171		75			
Pologne[2]	1825	459	202	561	742	
Paris[3]	1720	234	48	644	1216	19
Italie[4]	5320	702	384	4071	1760	
Espagne[4]	3640	624	1008	9568	1248	
Turquie[5]	4156	70	103	175	534	
Paris[6]	3080	156	192	598	1376	
Paris[6]	2240	663	120	598	1824	
Paris[6]	2320	117	216	713	1760	
Paris[6]	1680	624	144	506	1728	

[1] Wong *et a.l* (2003) ; [2] Stachurski *et al.* (2002) ; [3] Garnaud (1999) ; [4] Torfs et van Griecken (1997) ; [5] Kaya et Tuncel (1997) ; [6] Thibert (1994).

A l'instar des éléments métalliques, les flux en éléments majeurs varient d'un site à l'autre. Même en excluant les valeurs obtenues par Wong *et al.* (2003) en Chine qui trouvent des flux de Ca et de Mg très faibles (respectivement de 171 et 75 mg.m^{-2}.an^{-1}), les valeurs de flux de Ca, K, Mg, et S sont comprises respectivement entre 1400 et 5320, 70 et 702, 48 et 1008 et 534 et 1824 mg.m^{-2}.an^{-1} permettant de définir des facteurs de variation maximale respectivement égaux à 4, 10, 21 et 3. La plus grande dispersion est obtenue dans le cas du Na, atteignant un facteur 55. Dans ce cas, la plus forte valeur de flux a été mesurée en Espagne (9568 mg.m^{-2}.an^{-1}) et la plus faible en Turquie (175 mg.m^{-2}.an^{-1}). Cette grande variation provient probablement des influences locales comme par exemple la contribution du sodium marin en Espagne.

III.5.3 Flux d'éléments organiques en zones urbaines

Les données sur les flux de dépositions atmosphériques d'hydrocarbures sont rares sur les sites urbains. Ainsi, très peu d'études menées sur ce type de sites s'intéressent aux hydrocarbures aliphatiques, du fait de leur faible toxicité, celles-ci portant principalement sur les HAP. Cette caractérisation des flux de retombées atmosphériques de HAP est, quant à elle, faite généralement en ne considérant que des flux de HAP totaux. En se basant sur cette approche, des études récentes ont montré des similitudes de flux de retombées atmosphériques de HAP totaux entre différents sites urbains. Par exemple, Ollivon *et al.* (2002) ont mesuré des flux compris entre 139 et 336 $g.km^{-2}.an^{-1}$ en 2000 à Paris et Manoli *et al.* (2000) des flux compris entre 73 et 401 $g.km^{-2}.an^{-1}$ en 1997 dans le nord de la Grèce. Ces résultats sont trop peu nombreux afin de savoir si les flux de retombées atmosphériques de HAP sont du même ordre de grandeur pour les différents sites urbains.

III.6 Comparaison des flux en milieux urbains et ruraux

La Figure 4 regroupe l'ensemble des flux annuels de retombées atmosphériques de polluants en milieux urbains et ruraux présentés dans les Tableaux 5 à 9 et compare les valeurs moyennes et les écarts types pour chaque élément. Le nombre de valeurs rassemblées dans le cas des HAP (Ollivon *et al.*, 2002) ne permet toutefois pas de calculer d'écart type.

Les éléments traces métalliques ont été scindés en deux groupes pour des raisons de clarté. Exceptés trois métaux (Al, Sb, Se), les éléments métalliques voient leurs flux en milieu urbain supérieurs ou égaux à ceux du milieu rural (Figure 4a et Figure 4b). Les facteurs de contamination urbaine, définis par le ratio entre les flux annuels moyens en milieux urbain et rural, déterminés pour le Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V et Zn sont respectivement de 5, 2, 6, 5, 3, 2, 3, 7 et 5, tendant à montrer leur origine anthropique. Les flux d'Al, de Sb et de Se semblent avoir un comportement inverse puisque les facteurs d'enrichissement calculés pour ces éléments sont respectivement de 0,12 ; 1 et 0,04 démontrant l'existence de sources naturelles prépondérantes pour ces éléments. Or, en se reportant à des travaux récents, il apparaît que le Sb et le Se sont émis principalement par des sources anthropiques (Pakkanen *et al.*, 2001a ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Yan *et al.*, 2001). Par contre, dans le cas de l'Al, il semble que cet élément provienne majoritairement de sources terrigènes (Blanchard *et al.*, 2002 ; Kim *et al.*, 2000 ; Nriagu et Pacyna, 1988). La comparaison des flux annuels de ces trois éléments n'est effectuée qu'à partir d'une seule étude en zone urbaine induisant un résultat probablement non significatif.

La similarité entre les flux urbains et ruraux en éléments majeurs semble indiquer qu'il y ait, à grande échelle, une homogénéité atmosphérique de ce type d'éléments. Les facteurs d'augmentation obtenus pour ce groupe d'éléments sont compris entre 1,0 et 2,5 et la prise en compte des écarts types conduit à l'absence de différence significative. La comparaison flux annuels de HAP en milieux urbains et ruraux ne montre pas de différences importantes. Cependant, deux composés semblent se distinguer parmi tous les hydrocarbures : le fluorène (F) et le phénanthrène (P). Ces deux éléments possèdent des facteurs de contamination urbaine égaux à 0,3 et 0,5 illustrant l'absence de flux plus élevés en milieu rural. Toutefois, de même que pour le Sb et le Se, ces deux HAP sont reconnus comme étant originaires de sources anthropiques et, plus particulièrement, de sources pyrolytiques (Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999). Il est donc nécessaire d'utiliser avec prudence ces comparaisons reposant sur des campagnes de mesure différentes.

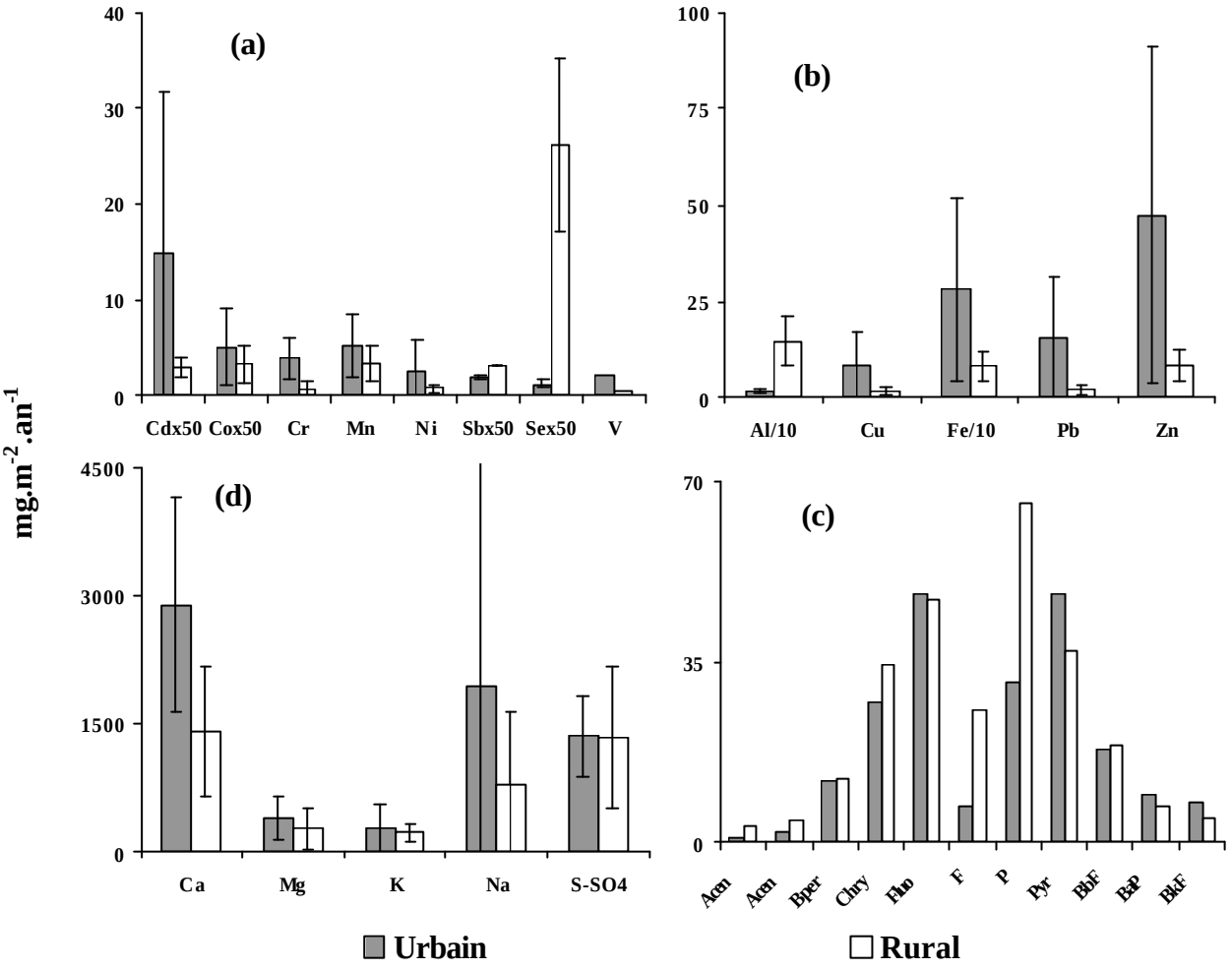


Figure 4. Moyennes et écarts types des flux de retombées atmosphériques (a) et (b) d'éléments traces métalliques, (c) d'éléments majeurs et (d) de HAP en milieux urbains et ruraux (Tableau 5 à Tableau 9).

III.7 Conclusion

Il est apparu, à l'issu de cette synthèse bibliographique sur les flux de retombées atmosphériques de polluants organiques et minéraux, l'utilité de la mesure des retombées atmosphériques. De plus, les aérosols recueillis présentent des propriétés physico-chimiques différentes comme la solubilité à des pH faibles (pH ? 1) des particules d'origine anthropique. Cette caractéristique simplifie ainsi le traitement des échantillons en vue de la quantification de ce type d'apport, diminuant les risques de contamination attachés aux opérations de minéralisation des particules. Néanmoins, quelques problèmes apparaissent quant aux différentes méthodes de collecte utilisées et à la comparaison des valeurs de flux obtenues. Ainsi, les méthodes utilisées pour la collecte des retombées atmosphériques totales présentent des divergences concernant les matériaux constitutifs des collecteurs à utiliser, la durée des périodes de collecte et l'utilité du rinçage des entonnoirs. La mise en place et la validation d'une méthode de collecte des retombées atmosphériques totales apparaît donc nécessaire en vue de la détermination des éléments inorganiques afin de (1) connaître les différences dans l'utilisation du polyéthylène ou du téflon, (2) connaître les variations potentielles entre les collectes mensuelles et hebdomadaires et (3) savoir si des particules restent adsorbées sur les parois des entonnoirs ou si cette quantité peut être négligée.

De même, la comparaison des flux de déposition en milieux urbains et ruraux se basant sur des travaux réalisés par des équipes différentes est difficilement exploitable. En effet, la comparaison des flux sur chacun de ces deux types de milieux a montré des dispersions significatives. Ainsi, des incohérences sont apparues lors de la comparaison des flux des milieux urbains et ruraux pour des éléments, tels l'antimoine et le sélénium ou les HAP, tels que le fluorène et le phénanthrène. Ainsi, ces polluants semblent présenter des flux en zones rurales supérieurs aux flux en zones urbaines alors qu'ils sont reconnus comme majoritairement anthropiques. Ainsi, il semble important d'évaluer simultanément des flux de retombées atmosphériques sur différents sites d'une même région (milieux urbains, semi-urbains et ruraux), en utilisant les mêmes méthodes de collecte, de traitement et d'analyse des échantillons, afin de pouvoir visualiser au mieux les variations spatiales. Cependant, avant de présenter la partie expérimentale de ce travail, il semble nécessaire de synthétiser l'état de l'art concernant les sources d'éléments inorganiques et les outils d'identification de leur origine.

CHAPITRE II : LES OUTILS D'IDENTIFICATION DES SOURCES ATMOSPHERIQUES DE METAUX ET D'HYDROCABURES

CNRS Photothèque - SERCA Dominique - Feux de savane en Afrique centrale.

« Ils se contentent de tuer le temps en attendant que le temps les tue. »

- Anonyme -

La présence de sources anthropiques, situées principalement près des grandes agglomérations, conduit à des émissions de polluants dans l'atmosphère, et donc à des dépôts par les différentes voies atmosphériques. Ces effets, principalement marqués par une augmentation des flux, affectent de façon considérable l'environnement du fait de la toxicité de certains polluants et de leurs capacités d'accumulation. Afin de pouvoir agir sur les flux de dépositions atmosphériques, dans un but d'amélioration environnementale, il semble nécessaire d'imputer à chaque source sa contribution aux flux de dépôt des différents polluants. Pour atteindre cet objectif, une attribution qualitative des origines des aérosols semble envisageable du fait de la spécificité de certains polluants. Par exemple, certains éléments organiques sont spécifiques à une source, permettant une approche qualitative de leurs origines (Wang *et al.*, 1999). Ainsi, l'étude des compositions en hydrocarbures a démontré la possibilité d'identifier les principales sources à partir de signatures telles que les composés caractéristiques, les rapports de composés caractéristiques et les combinaisons de rapports de composés caractéristiques. Ce type d'approche, bien développé dans le cas des hydrocarbures (Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999) est peu utilisé dans le cas des éléments inorganiques. En effet, ces derniers ne sont pas sujets à des phénomènes majeurs de dégradation et subissent des mélanges au niveau atmosphérique (Carlosena *et al.*, 1998) qui engendrent des difficultés d'estimation des émissions de chaque source par l'étude des retombées. De plus, contrairement aux hydrocarbures, les éléments inorganiques ne semblent pas spécifiques à des sources et présentent beaucoup d'origines différentes (Pacyna, 1984 ; Pacyna et Graedel, 1995 ; Pacyna et Pacyna, 2001), rendant leur traçabilité difficile. Ce second chapitre sera donc consacré à l'étude des principales sources atmosphériques de polluants inorganiques existantes et sera scindé en deux parties :

- ✍ Le recensement et l'estimation des émissions de chacune des principales sources de polluants inorganiques dans le but d'identifier leurs facteurs de variation et d'éventuels éléments caractéristiques ;
- ✍ la synthèse des outils déjà décrits dans la littérature en vue de l'identification des origines des aérosols.

Cependant, préalablement à ces 2 parties, nous présenterons brièvement l'état des connaissances sur les sources d'hydrocarbures et les outils qualitatifs d'identification de leurs sources.

I LES ELEMENTS ORGANIQUES

I.1 Les sources atmosphériques

I.1.1 Les hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures aliphatiques, et principalement les alcanes, ne sont pas des composés très étudiés dans le compartiment atmosphérique. Ce manque d'intérêt pour ce type de polluants résulte essentiellement de deux phénomènes : leur dégradation et leur provenance diffuse. Lorsqu'ils sont émis dans l'environnement, ces composés sont sujets à une forte dégradation contrôlée par un grand nombre de conditions (notamment climatiques) et de processus naturels. Cette dégradation cause des changements considérables dans les propriétés physiques et chimiques et ne permet pas une distinction claire des origines. La provenance diffuse, quant à elle, est principalement due à la capacité d'évaporation de ces composés. Il a été estimé, par exemple, que 70 % du volume des huiles est émis dans l'atmosphère par des phénomènes d'évaporation (Wang *et al.*, 1999). Cette voie d'introduction pourrait, en plus des phénomènes de dégradation, induire des erreurs d'estimation des origines. Cependant, les deux principales sources reconnues des hydrocarbures aliphatiques sont les sources pétrolières

(activités pétrochimiques, déversement, vidange) et les sources biologiques (végétaux, etc.) (Gough et Rowland, 1990 ; Wang *et al.*, 1999).

I.1.2 Les hydrocarbures aromatiques

Les HAP peuvent être d'origine anthropique ou naturelle, mais la majeure partie de ces composés, émise dans l'atmosphère, est produite durant les processus de combustion à haute température (Colombo *et al.*, 1989). Les principales sources recensées sont le trafic routier, les procédés industriels, le chauffage urbain, et les usines d'incinération (Colombo *et al.*, 1989 ; Fromme *et al.*, 1998 ; Wang *et al.*, 1999). Les sources naturelles de ces composés sont principalement les feux de biomasse, les activités volcaniques et des processus biologiques (Wang *et al.*, 1999). Quelques informations existent concernant l'évolution des émissions anthropiques françaises durant ces dix dernières années. Le Tableau 10 présente l'évolution des émissions de HAP totaux (comprenant les 16 HAP considérés par l'agence environnementale américaine - US-EPA, Chapitre I, paragraphe I.2) entre 1990 et 2002 pour différents secteurs d'activités.

Tableau 10. Quantités annuelles de HAP (t/an) émises dans l'atmosphère en France depuis 1990 *(Fontelle* et al.*, 2001)*.

Année	Energie	Industrie	Résidentiel	Agricultures	Trafic auto	Autres	Total
1990	2,5	26	1854	49	106	15,5	2052
1991	2,3	28	2294	32	108	2,0	2466
1992	1,9	25	2136	30	111	3,6	2308
1993	1,4	28	2113	28	108	3,4	2281
1994	1,1	27	1777	24	107	5,8	1942
1995	1,2	20	1810	29	105	3,3	1969
1996	1,5	24	1948	30	103	1,6	2108
1997	1,2	22	1723	30	104	4,0	1885
1998	1,4	21	1768	29	103	3,6	1925
1999	1,3	17	1741	29	104	3,4	1896
2000	1,2	19	1741	29	106	3,4	1899

Energie = comprend la production d'énergie et le chauffage ; Industrie = comprend l'ensemble des émissions des industries et des usines d'incinération ; Résidentiel = comprend les émissions résidentielles (principalement chauffage) mais également tertiaires, commerciales et institutionnelles.

Les émissions annuelles en France sont estimées à environ 1900 t en 2000 pour l'ensemble des HAP considérés. Une légère diminution semble apparaître ces dernières années par rapport principalement aux années 1991 et 1992. La source majoritaire de ces composés reste inchangée sur l'ensemble de la période d'étude avec en 2000, plus de 90 % attribuables à la source dite résidentielle. Cette dernière comprend principalement les chaudières, les extracteurs de fumées ou encore les cheminées d'habitations résidentielles. Les deux autres sources, intervenant à moins de 10 % des apports totaux, sont le trafic routier et l'agriculture qui représentent respectivement 6 et 2 %.

I.2 Les outils d'identification

Contrairement aux éléments inorganiques, les hydrocarbures n'ont pas été souvent quantifiés en terme d'émissions atmosphériques. Cependant, ils constituent des outils puissants dans la détermination qualitative des origines des polluants.

I.2.1 Les hydrocarbures aliphatiques

L'étude de la distribution des alcanes permet de différencier les échantillons provenant des sources biologiques et ceux provenant de sources pétrolières. Les outils élaborés par l'ensemble des auteurs sont essentiellement des indices. Ils peuvent être globaux (Carbon

Preference Index, Non résolus/Résolus, etc.) ou particuliers (pristane/phytane, C17/Phytane, etc.). Outre ces indices, des outils d'analyse directe du spectre ont été mis en place (Unresolved Complexe Mixture, Hydrocarbure majoritaire). Un des principaux problèmes lié à l'utilisation des alcanes en tant qu'indicateur est leur faible persistance dans l'environnement. La résistance à la dégradation des alcanes est bien inférieure à celle des HAP. Cette propriété est susceptible d'introduire des biais lors de l'interprétation de spectres d'échantillons ayant subi des altérations modérées ou fortes.

✍ *Quantification des pics non résolus*

La chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse ne résout pas et n'identifie pas une proportion substantielle des hydrocarbures aliphatiques présents dans les échantillons. On fait référence à l'ensemble de ces composés sous le nom d'Unresolved Complexe Mixture (UCM) (Gough et Rowland, 1990). La présence de ces hydrocarbures détectés mais non résolus est à l'origine d'une enveloppe ou bosse dont l'aire est délimitée dans sa partie inférieure par la ligne de base du solvant et, dans sa partie supérieure, par la courbe définissant la ligne de base des pics résolus (Wang *et al.*, 1999). Cette bosse est majoritairement constituée par les composés non aromatiques (Gough et Rowland, 1990). L'UCM est un moyen de différenciation des échantillons biologiques et pétroliers. En effet, les chromatogrammes d'hydrocarbures biologiques sont caractérisés par l'absence d'UCM. Alors que pour les échantillons d'origine pétrolière, on note la présence d'un UCM important (Wang *et al.*, 1999). Afin d'évaluer l'importance relative de l'UCM, des indices ont été élaborés par différents auteurs. Un des indices les plus utilisés est le rapport UCM / ? Résolus (UCM/R). Les valeurs obtenues nous donnent des indications sur l'origine de l'échantillon : ainsi, une valeur supérieure à 2 est le témoin de la contamination de l'échantillon par des hydrocarbures pétroliers (Gough et Rowland, 1990).

✍ *La distribution du chromatogramme*

En fonction des sources d'hydrocarbures, l'allure des spectres chromatographique varie. Les différences sont de deux types ; elles concernent, d'une part, l'intervalle de la distribution, et, d'autre part, la nature des composés majoritaires. Les variations de spectres ont été étudiées par Wang *et al.* (1999) qui ont notamment montré que l'intervalle du spectre d'un échantillon de diesel allait de C_8 à C_{23} tandis que celui d'un carburant d'avion à réaction va de C_8 à C_{17} (Wang *et al.*, 1999). Outre la variation de cet intervalle, la nature de l'hydrocarbure majoritaire peut être utilisée comme outil de distinction. L'hydrocarbure majoritaire, ou MH (Major Hydrocarbon), est l'alcane le plus concentré du spectre. Ainsi, par exemple, les huiles ont un MH aux alentours de C_{18} tandis que ceux des algues marines et des plantes vasculaires sont respectivement autour de C_{15}, C_{17}, C_{19} et de C_{27}, C_{29}, C_{31} (Colombo *et al.*, 1989).

✍ *Les indices*

Le « Carbon Preference Index » (CPI) est un indicateur de source d'hydrocarbure aliphatique très utilisé. Il correspond au rapport entre les masses d'hydrocarbures aliphatiques dont le nombre de carbone de la chaîne carbonée est impair et pair (Wang *et al.*, 1999). Le CPI, comme la plupart des indices liés à la distribution des n-alcanes, est utilisé pour réaliser la distinction entre les origines biologiques et pétrolières. Cette distinction est rendue possible par la distribution très particulière des alcanes provenant d'échantillons biologiques. En effet, parmi les hydrocarbures biologiques, on dénombre une majorité d'hydrocarbures impairs et donc un CPI important (Wang *et al.*, 1999). Ainsi, un CPI proche de l'unité est le témoin d'une origine pétrolière, tandis qu'une valeur comprise entre 3 et 6 correspondrait à une origine biologique (Colombo *et al.*, 1989). Cependant, l'utilisation de cet indice nous confronte au

problème du choix de l'intervalle des composés à considérer suivant le nombre de carbones. En effet, celui-ci varie en fonction des travaux. Les 4 principaux intervalles répertoriés au sein de la littérature sont C_8-C_{20}, C_{21}-C_{40}, C_{25}-C_{30} et C_8-C_{40}. Le rapport somme des n-alcanes/C_{16} a, lui aussi, pour objectif la distinction biologique / pétrolier. Il est fondé sur le même principe que le CPI à savoir que l'on observe une abondance de n-alcanes impairs pour les sources biologiques et pairs pour les sources pétrolières. De ce fait, lors de l'analyse d'échantillons biologiques, l'indice sera important, de l'ordre de 50, tandis que, pour un échantillon pétrolier, la valeur sera beaucoup plus faible (environ 15) (Colombo *et al.*, 1989). Le Tableau 11 résume l'ensemble des outils permettant la distinction entre les sources biologiques et pétrolières des hydrocarbures aliphatiques.

Tableau 11. Synthèse des informations apportées par les alcanes

Indices	**Sources principales**	
	Biologique	**Pétrolière**
UCM	Absence	Présence
UCM / R	Faible	> 2
CPI	Elevé (3à 6)	Faible (? 1)
? n-alcanes / nC_{16}	Elevé (? 50)	Faible (? 15)

I.2.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

✍ *Les composés caractéristiques*

La plupart des HAP ne permettent pas une identification fine de la source. Trois catégories de sources sont fréquemment considérées par les auteurs : les sources biologiques, pétrolières et pyrolytiques. Les informations apportées par la présence du pérylène (Per), du chrysène (Chry), du coronène (Cor), du fluoranthène (Fluo), du pyrène (Pyr) et du benzo(a)anthracène (B(a)A) sont un premier pas dans la détermination de l'une de ces origines. Cette liste n'est pas exhaustive, mais il semble, au regard de la littérature, que ces molécules soient les plus intéressantes. L'ensemble de ces éléments est considéré comme indicateur de sources pyrolytiques, excepté peut être le pérylène qui semble avoir également des origines biologiques (Colombo *et al.*, 1989 ; Dorr *et al.*, 1996 ; Khalili, 1995 ; Wang *et al.*, 1999 ; Yang *et al.*, 1998).

✍ *Les ratios caractéristiques*

Des outils plus élaborés que la simple identification de composés caractéristiques ont été établis. Il s'agit de rapports de composés caractéristiques (Tableau 12).

Tableau 12. Principaux ratios de HAP

Indices	**Sources principales**	
	Pétrolière	**Pyrolitique**
P / A	Elevé, ou >10	Faible (4 à 10), ou <10
Fluo / Pyr	Faible (<1)	Elevé (>1)

Phénanthrène/anthracène : le rapport impliquant le phénanthrène (P) et l'anthracène (A) est utilisé pour différencier les sources pétrolières des sources pyrolytiques (Wang *et al.*, 1999). La valeur du rapport P/A dépend de la température de formation des composés. Pour des températures élevées, typiques des processus de combustion, le rapport est faible (4 à 10) alors que pour des températures plus faibles (origine pétrolière) ce rapport est important (Budzinski *et al.*, 1997). Ainsi Budzinski *et al.* (1997), dans le cadre d'une étude sur les sédiments, ont défini deux classes. La première d'entre elles correspond aux entrées pétrolières et est caractérisée par un rapport P/A > 10. La seconde correspond aux origines pyrolytiques et est

caractérisée par un rapport P/A < 10. Le problème de cette classification réside dans la difficulté de délimiter précisément les classes. De ce fait, dans le but de fiabiliser cet indice, Budzinski *et al.* (1997) a préconisé l'emploi d'un intervalle plus large où la valeur limite n'est plus 10 mais 15.

Fluoranthène/pyrène : cet indice semble, au regard de la littérature, pouvoir être également utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur inférieure à l'unité serait témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur supérieure à 1 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Wang *et al.*, 1999). Les valeurs obtenues par Colombo (Colombo *et al.*, 1989) confirment cette interprétation. En effet, pour les échantillons essentiellement contaminés par des sources pétrolières, il obtient des valeurs comprises entre 0,8 et 0,9. Cependant, l'adhésion à cette interpretation n'est pas unanime. Certains auteurs vont même à l'encontre de cette théorie et supposent que les valeurs de Fluo/Pyr sont plus importantes pour les échantillons pétroliers que pour les échantillons pyrolytiques (Zeng et Vista, 1997).

Il existe des outils plus élaborés que la simple identification de composés caractéristiques ou de rapports de composés caractéristiques. Des ratios de diverses natures, tels de composés parents et substitués, et d'isomères ou encore des combinaisons de rapports ont été conçues afin de diminuer les incertitudes liées à l'identification des sources. Cependant, ces outils ne seront pas développés dans ce rapport qui porte principalement sur les éléments inorganiques.

I.3 Conclusion

Ainsi, l'étude des hydrocarbures a bien illustré, d'une part, les méthodes d'identification des principales sources de polluants et, d'autre part, l'utilité de ce type d'approche dans un but de gestion environnementale. Le principal attrait des hydrocarbures réside d'une part, dans la possibilité de distinction des apports biologiques et pétroliers grâce aux alcanes et, d'autre part, de la possibilité de différenciation des apports pétroliers et pyrolytiques grâce aux HAP. Ainsi, l'association de ces deux familles de polluants organiques permet une bonne distinction générale des origines de la pollution.

II LES SOURCES D'ELEMENTS INORGANIQUES

Le premier chapitre de cette synthèse bibliographique a traité des différentes sources des particules atmosphériques. Dans ce deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux émissions d'éléments métalliques par les principales sources naturelles et anthropiques et nous avons cherché à en quantifier les différents apports.

II.1 Les sources naturelles

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I, paragraphe II), les principales sources naturelles d'aérosols contaminés en éléments inorganiques sont l'érosion éolienne, les activités volcaniques, les embruns marins et les feux de biomasse. Les premiers travaux portant sur l'estimation des apports naturels débutèrent vers la fin des années 1970 (Pacyna, 1986). Les informations disponibles sur ce type d'émissions sont encore basées sur cette première étude, complétée cependant par des travaux plus récents (Nriagu, 1989).

II.1.1 L'érosion éolienne

De nombreux travaux sur la formation et le transport de ce type de particules ont permis une meilleure connaissance des particules provenant de l'érosion éolienne par rapport aux autres sources naturelles. Ainsi, celle-ci compte pour au moins 50 % des émissions de Cr, Mn et V et de 20 à 30 % des émissions de Cu, Mo, Ni, Pb, Sb et Zn vers l'atmosphère. Le désert du Sahara semble avoir un rôle significatif dans le cycle des particules, principalement dans l'hémisphère nord, ce dernier étant à l'origine de la moitié des particules naturelles présentes dans l'atmosphère (Junge, 1979). De même, les déserts asiatiques semblent influencer les régions arctiques (Pacyna et Ottar, 1989). La composition chimique de ce type d'émissions, provenant aussi bien des zones désertiques que d'ailleurs, est quasi constante (Rahn *et al.*, 1979), permettant une bonne estimation des flux de métaux provenant de cette source.

II.1.2 L'activité volcanique

Les teneurs métalliques des émissions volcaniques ont montré une grande variabilité de leurs teneurs, engendrant une plus grande variabilité des résultats que lors de l'estimation des éléments dus à l'érosion éolienne (Nriagu, 1989). Toutefois, une part non négligeable du Cd et du Hg est émise par cette source, évaluée comme à l'origine de 40 à 50 % des émissions naturelles de ces polluants. Dans une moindre mesure mais cependant de façon significative, l'activité volcanique introduit également de 20 à 40 % des éléments tels l'As, Cr, Cu, Ni, Pb et Sb dans l'atmosphère.

II.1.3 Les embruns marins

Cette source naturelle est à l'origine de moins de 10 % des apports atmosphériques d'éléments minéraux (Nriagu, 1989). Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I, paragraphe II), les mécanismes de production d'embruns marins sont constitués, d'une part, de la mise en suspension des aérosols marins et d'autre part, d'un échange gazeux. La première est principalement à l'origine de la production de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn alors que la seconde produit essentiellement de l'As (Nriagu, 1989).

II.1.4 Les feux de biomasse

Dans certaines régions, les feux de forêts sont les sources majoritaires de particules atmosphériques contenant des métaux. Ces particules, émises de façon locale, sont à l'origine de plus de 10 % du Cu, Pb et Zn atmosphérique (Nriagu, 1989). S'il existe encore des lacunes concernant les flux d'éléments majeurs émis par ces sources, il semblerait que le Na et le S, ainsi que le Cl et le K majoritairement présents sous forme soluble (respectivement 95 et 85 %), soient les principaux éléments émis par cette source (Watson et Chow, 2001).

Ainsi, les émissions naturelles, estimées à l'échelle mondiale, ont été quantifiées avec des intervalles d'incertitudes relativement larges (Nriagu, 1989) (Tableau 13). Il faut noter que leur influence sur les particules atmosphériques est largement dépendante de la distance à laquelle elles se trouvent. Leur importance peut, par exemple, être augmentée dans les zones désertiques, volcaniques ou marines. En effet, il a été montré, par exemple, l'influence des particules sahariennes sur les retombées atmosphériques du sud de la France (Ridame *et al.*, 1999).

Tableau 13. Flux annuels d'émissions atmosphériques de métaux provenant des sources naturelles, à l'échelle mondiale (10^3 t.an^{-1}) (Nriagu, 1989).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Erosion éolienne	0,3-0,5	0-0,4	0,6-7,5	3,6-50,0	0,9-15,0	0-0,1	42-400	0,1-2,5	1,8-20,0	0,3-7,5	0,1-1,5	0-0,4	1,2-30,0	3,0-35,0
Activités volcaniques	0,2-7,5	0,1-1,5	0-1,9	0,8-29,0	0,9-18,0	0-2,0	4,2-80,0	0,0-0,8	0,9-28,0	0,5-6,0	0,0-1,4	0,1-1,8	0,2-11,0	0,3-19,0
Embruns marins	0,2-3,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-1,4	0,2-6,9	-	0,0-1,7	0,0-0,4	0,0-2,6	0,0-2,8	0,0-1,1	0,0-1,1	0,1-7,2	0,0-0,9
Feux biomasses	0,0-0,4	0,0-0,2	0,0-0,6	0,0-0,2	0,1-1,8	0,0-0,1	1,2-45,0	0,0-1,1	0,1-4,5	0,1-3,8	0,0-0,5	0,0-0,5	0,0-3,6	0,3-15,0
Total	1,1-23,5	0,1-3,9	0,6-11,4	4,5-82,8	2,2-53,8	0,0-4,9	51,5-582,2	0,1-5,8	2,9-56,8	0,9-23,5	0,1-5,8	0,7-18,1	1,6-54,2	4,0-85,9

Cette première comparaison, à l'échelle mondiale des émissions des éléments inorganiques par les sources naturelles, montre la multiplicité des origines des éléments. Ainsi, par exemple, toutes les sources émettent du Cu, Ni, Pb, V et Zn avec des flux voisins.

II.2 Les sources anthropiques

II.2.1 La production d'énergie

Généralement, les émissions de métaux dues à la combustion de combustibles fossiles peuvent dépendre d'une part, de la composition originelle du combustible et d'autre part, des propriétés physico-chimiques de chacun des éléments considérés. Sous le vocable combustible fossile sont inclus principalement le charbon et le fuel, les plus étudiés étant les différents types de charbon. Ainsi, les travaux récents concernant l'affinité des métaux avec les fractions organiques et inorganiques des charbons ont montré que celles-ci avaient un rôle prépondérant dans la forme chimique et la composition des éléments rejetés lors de leur combustion (Querol *et al.*, 1996) :

- les éléments tels le Br, Ge, Be, Sb et B sont principalement associés avec la fraction organique contenue dans les charbons ;
- les éléments tels As, Cd, Hg, Fe, Mn, Pb et Zn sont principalement associés avec la fraction inorganique ;
- les éléments tels Al, Si, Ti, V, Mo, K, P, Ga, Ca, Cr, Co, Ni, Cu, Mg et Se peuvent être contenus dans les deux fractions.

Cette affinité entre les éléments et les différentes fractions est fonction du type de charbon. Par exemple, la fraction organique contenue dans la lignite ou la houille est plus importante, induisant une charge jusqu'à 10 fois plus importante en métaux contenus dans cette fraction pour ces types de charbons, par comparaison avec les autres types de charbon tels que l'anthracite (Pacyna, 1998). Ainsi, le charbon allemand apparaît en moyenne «plus propre » que les charbons en provenance de la république Tchèque ou de Pologne (Pacyna, 1998). Il semble donc important de prendre en considération les différents types de charbon utilisés lors de la constitution des signatures caractéristiques de telles sources.

En plus de ces variations de composition du combustible, la température de combustion est un paramètre essentiel au relargage des métaux, déterminant les taux de conversion gaz/particule par nucléation homogène ou hétérogène de vapeurs (Fernandez-Turiel *et al.*, 1994). Ainsi, plus la température de combustion augmente, plus les quantités de métaux volatils

relarguées sont grandes. Toutefois, ce paramètre est fonction du pouvoir calorifique du charbon et apparaît donc également dépendant du type de charbon utilisé.

Afin de comparer les émissions atmosphériques de métaux par la combustion de combustibles fossiles, le Tableau 14 présente les flux annuels d'éléments émis dans l'atmosphère lors de la production d'énergie (électricité et chaleur) en Europe. Ce tableau comprend d'une part les flux émis à l'échelle européenne ($t.an^{-1}$) et, d'autre part, les taux d'émission en fonction des quantités de chaque type de combustible utilisé ($g.t^{-1}$).

Tableau 14. Flux annuels d'émission de métaux des sources productrices d'énergie ($t.an^{-1}$) en Europe estimées en 1995 et les taux d'émission ($g.t^{-1}$) de chaque type de combustible *(Pacyna et Pacyna, 2001)*.

		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
Energie	**(t)**	143	109	2*	1.3*	186	2*	0.5*	2*	3*	124	780	815	57*	1,9*
Charbon	**($g.t^{-1}$)**	0,2	0,1	1,7	1,4	0,5	1,5	0,4	2,0	1,0	0,2	0,8	0,1	1,0	1,5
Fuel		0,02	0,05	1,0	0,5	0,06	1,0	0,3	20,0	2,0	-	0,3	0,8	60,0	1,0

* Valeurs en 10^3 t

Il apparaît que cette source est principalement à l'origine des émissions de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V et Zn. Pour ces éléments, les quantités émises par cette source sont jusqu'à 10 fois supérieures aux autres éléments. Ces valeurs prennent en compte l'utilisation de l'ensemble des combustibles fossiles, à savoir aussi bien les différents types de charbon que le fuel. L'étude distincte de ces deux origines (charbon et fuel), basée sur les taux d'émission montre que le Ni et le V sont principalement émis par la combustion de fuel alors que le charbon semble être une source marquée de Cr, Cu et Mn.

II.2.2 Les procédés industriels

Un grand nombre de sources est inclus sous le terme « industries » émettant des quantités plus ou moins importantes d'éléments inorganiques. Ainsi, les différentes techniques employées au sein des fonderies, comme l'affinage, la composition originelle des minerais utilisés ou les déchets produits, sont à l'origine de la variation des émissions de ce type de sources. Par exemple, le problème majeur de la pollution atmosphérique autour des cimenteries réside dans l'émission des fines particules riches en métaux qui sont formées durant les opérations à haute température dans les fours ou les étuves (Pacyna, 1989). Le Tableau 15 présente les flux annuels de métaux émis par les différentes sources industrielles, estimées en 1995 en Europe (Pacyna, 1998) et regroupées en trois familles : l'industrie des métaux non ferreux, qui englobe toutes les activités qui n'utilisent pas de fer, les industries de l'acier et les cimenteries.

Tableau 15. Flux annuels d'émissions de métaux des principales sources industrielles ($t.an^{-1}$) en Europe estimées en 1995 *(Pacyna et Pacyna, 2001)*.

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V	Zn
N. ferreux	245	208		572	15	2		281	3341	62	48	19		3622
Acier	130	26	1037	52	10	389		13	2255	3	3		26	778
Cimenterie	55	3	273		26			27	55		1			547

N. ferreux = production de métaux non ferreux ; Acier = production d'acier.

Ces trois familles sont les sources majoritaires d'éléments inorganiques au sein des industries. Les résultats montrent que les industries productrices de métaux non ferreux sont des sources importantes d'As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn. Pour ces éléments, les flux annuels émis sont les plus élevés. Les quantités maximales de Cr et de V semblent provenir de la production d'acier, les cimenteries étant une source émettrice d'Hg au même titre que les deux

précédentes. Néanmoins, il semble difficile d'identifier l'ensemble des industries engendrant des émissions atmosphériques d'éléments inorganiques et d'en évaluer les flux d'émissions au vu de leur grand nombre dans les zones urbaines.

II.2.3 Les usines d'incinération

L'incinération des ordures ménagères et industrielles, que nous regrouperons sous le terme usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), est une technique usuelle de diminution du volume et de la masse des déchets. Cette méthode permet de réduire jusqu'à 90 % du volume total des ordures. La diminution de la masse est moins importante mais reste cependant conséquente puisqu'elle atteint 70 %. L'avantage de cette méthode, outre le gain évident d'espace, est la production d'énergie pour certaines usines (Chimenos *et al.*, 1999 ; Youcai *et al.*, 2002). Le second type d'incinération concerne les boues en provenance des usines de traitement et d'épuration des eaux. En effet, ces boues sont incinérées lorsque leurs teneurs en polluants dépassent les seuils fixés pour l'épandage. Ces méthodes s'accompagnent d'une part, de la production de matière inerte (mâchefer) plus ou moins contaminée en divers polluants et, d'autre part, de polluants tels des gaz acides (HCl, HF, HS, HBr), des oxydes d'azote (NO, NO_2), des composés dus à une combustion incomplète (composés organiques volatils, dioxines, furannes), des métaux volatils (As, Hg, Se) et des métaux. Ces impuretés sont dues à la composition des matières incinérées et non à l'incinération elle même, exceptés les composés tels les dioxines ou les furannes (Youcai *et al.*, 2002). Le Tableau 16 présente les teneurs moyennes en métaux ($mg.kg^{-1}$) obtenues par Morselli *et al.* (2002) dans les aérosols émis durant l'incinération de différents types de déchets.

Tableau 16. Teneurs en métaux ($mg.kg^{-1}$) des aérosols en fonction du type de déchet incinéré (Morselli et al., 2002).

	organique	papier	plastique	métallique	autres
Cd	-	0,6 ± 0,1	0,1 ± 0,1	6,9 ± 0,9	2,2 ± 0,7
Cr	12,4 ± 2,1	0,5 ± 0,2	10,9 ± 0,9	337,0 ± 40	444,0 ± 40
Cu	72,6 ± 10,1	33,6 ± 3,9	112,9 ± 7,6	6400 ± 850	124,3 ± 13,5
Ni	-	27,0 ± 4,9	-	92,0 ± 42,6	122,7 ± 8,2
Pb	63,0 ± 2,5	24,2 ± 4,7	1,3 ± 0,1	1060 ± 240	957,0 ± 32

Il apparaît de très faibles quantités (inférieures aux limites de détection) de Cd et de Ni dans les aérosols émis par la combustion des ordures organiques et plastiques. Tous les types d'ordures (papier, métalliques et autres) émettent tous les métaux considérés (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb). Les déchets métalliques sont, bien évidement, les premiers émetteurs de tous les éléments considérés à l'exception du Ni. Une estimation des flux annuels dé métaux émis par cette source a été réalisée en 1995 à l'échelle européenne pour les UIOM et les usines d'incinération de boues provenant des stations d'épuration (Tableau 17).

Tableau 17. Flux annuels de métaux émis ($t.an^{-1}$) par les usines d'incinération en 1995 à l'échelle européenne (Pacyna et Pacyna, 2001).

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Zn	V
UIOM	29	10	18	182	10	47	18	250	78	5	26	520	-
UISTEP	3	1	26	5	107	26	5	1	3	1	3	26	2

UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épurations.

Le Cu, le Pb, le Sb et le Zn apparaissent comme les éléments majoritairement émis par les UIOM alors que l'élément majoritairement émis par l'incinération des boues de stations d'épuration semble être le Hg. Les autres éléments sont émis dans les mêmes proportions par ces deux types d'incinération.

II.2.4 Le trafic automobile

Durant ces deux dernières décennies, une forte augmentation du parc automobile a été constatée, représentant plus de 20 % en France entre 1990 et 2000 (Fontelle *et al.*, 2001). A l'échelle régionale, ce parc semble relativement constant à Paris depuis 1996, puisque aucune évolution n'y a été relevée ; par contre, la périphérie parisienne a suivi la croissance nationale avec une augmentation moyenne annuelle de 2,3 %. Ainsi, en Ile de France, selon le laboratoire central de la préfecture de police (1999), le parc automobile représente un peu plus de 4 millions de voitures particulières et plus d'1 million de véhicules diesels de type professionnel. Les émissions provenant de tous les types d'automobile (voiture, moto, camion, etc.) sont donc une source de pollution significative pour l'environnement (Weckwerth, 2001). Ces émissions sont caractérisées par la présence d'une grande variété de polluants, dont les métaux (El-Fadel et Hashisho, 2000 ; Valiulis *et al.*, 2002) tels le Ba, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Valiulis *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001). A ces éléments, certains auteurs ajoutent le W et le Mo (Sternbeck *et al.*, 2002) ou le Mn et le Cr (Kemp, 2002). Les sources potentielles de ces métaux sont nombreuses au sein même de l'automobile, cependant, les principales ont été localisées par Weckwerth (2001) et Sternbeck *et al.* (2002). Les métaux sont principalement émis lors de la combustion du carburant, de la corrosion de la carrosserie et de l'abrasion des freins et des pneumatiques. En considérant uniquement les six éléments unanimement reconnus comme émis par l'automobile (Ba, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn), il est possible de préciser l'origine de certains d'entre eux. Le Cu et le Sb proviennent principalement des garnitures de freins. Ces éléments, qui ont remplacé l'amiante précédemment utilisée dans la fabrication des plaquettes de freins, sont utilisés en tant qu'alliage comprenant 5 à 20 % de Cu et 1 à 5 % de Sb. Ce dernier est également présent dans les graisses et dans une moindre mesure dans les huiles lubrifiantes. Les deux sources de Pb sont les pneumatiques et les garnitures de freins (Valiulis *et al.*, 2002), alors que le Ba, le Cd et le Zn sont plus difficilement localisables en terme de source majoritaire. Par exemple, il apparaîtrait que le Cd et le Zn soient émis de façon significative lors des phénomènes de combustion en plus d'être contenus dans les garnitures de freins et de pneumatiques. Le Ba est émis avec les rejets de combustion puisqu'il est utilisé lors du traitement des fumées de diesel, mais, il est également présent dans les huiles lubrifiantes et les garnitures de freins (Pakkanen *et al.*, 2001a). Toutefois, Il n'existe pas d'étude quantitative des émissions automobiles.

II.2.5 Evolution temporelle des émissions métalliques

Il est apparu que les émissions anthropiques de métaux sont fortement liées à la production d'énergie, aux différents procédés industriels (fonderies, verre, cimenteries, etc.), à l'utilisation de métaux (métallurgie des métaux ferreux et non ferreux), au traitement des déchets et au trafic automobile (Fontelle *et al.*, 2001 ; Pacyna, 1998). L'ensemble de ces activités est à l'origine de la plus grande partie des émissions d'éléments inorganiques tels As, Ba, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Sb, V et Zn (Fontelle *et al.*, 2001 ; Pacyna et Graedel, 1995 ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001). Durant ces dix dernières années, ces émissions ont subi des changements considérables, puisque leurs émissions ont diminué dans la majorité des cas. Le Tableau 18 présente la variation (%) des émissions de métaux entre l'année 1990 et l'année 2000 en France.

La plus forte baisse est constatée dans le cas du Pb (80 %) liée à la baisse de la consommation des carburants utilisant le plomb tetraéthyl ($Pb(C_2H_5)_4$) comme antidétonant. De la même manière, la majorité des métaux voient leurs flux d'émission annuels diminuer entre 1990 et 2000. Cette diminution, bien que plus modérée que pour celle du Pb, provient probablement de l'amélioration des procédés technologiques de traitement des rejets

atmosphériques, induite par les normes d'émission mises en place dans les différents pays européens (Kemp, 2002).

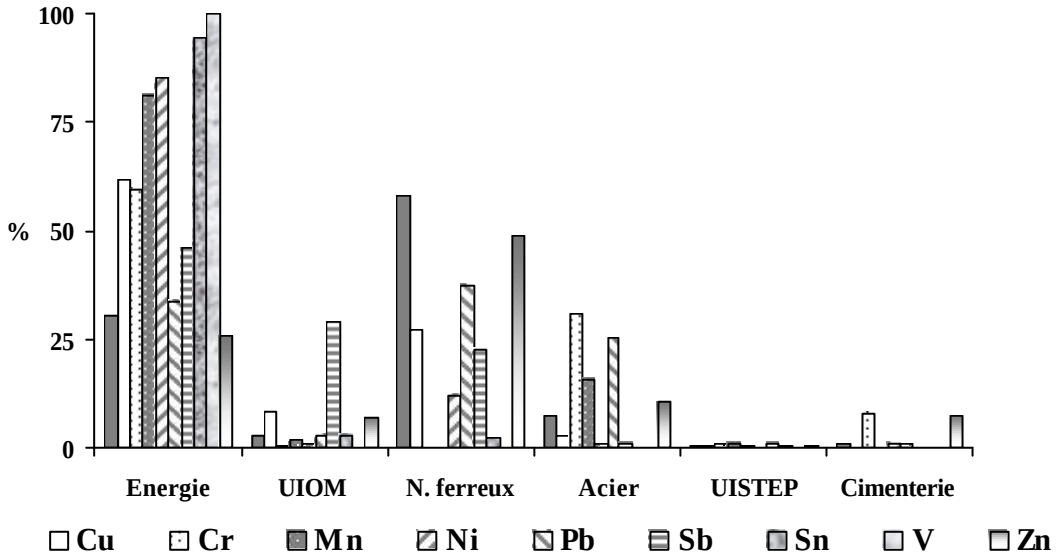
Tableau 18. Evolution relative des émissions de métaux entre 1990 et 2000 en France *(Fontelle* et al., *2001)*.

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Evolution 2000 / 1990	-11%	-24%	-40%	-6%	-62%	-19%	-80%	+8%	-33%
Evolution 2000 / max	-12%	-24%	-35%	-8%	-39%	-36%	-91%	0%	-28%
Evolution 2000 / min	+9%	0%	+24%	+2%	0%	0%	0%	+17%	+7%

Les évolutions 2000 / max et 2000 / min correspondent aux variations entre les quantités émises durant l'année 2000 et les années ou les quantités émises étaient respectivement maximale et minimale entre 1990 et 2000.

II.2.6 Comparaison des différents apports anthropiques

Nous avons recensé dans la première partie de ce chapitre les sources majoritaires de polluants inorganiques, et plus précisément des éléments traces métalliques. Il convient maintenant de comparer chacune de ces sources en terme de distribution afin de chercher un ou plusieurs éléments potentiellement caractéristiques d'une ou plusieurs sources. La Figure 5 présente l'importance relative des flux annuels d'émission métallique (%) par les principales sources émettrices de métaux vers l'atmosphère, obtenues par Pacyna et Pacyna (2001), à l'exception du trafic routier pour lequel nous ne disposons pas de données quantitatives.



Energie = production d'énergie à partir de combustibles fossiles ; UIOM = usines d'incinération d'ordures ménagères ; N. Ferreux = industrie des métaux non ferreux ; Acier = industries de l'acier ; UISTEP = usines d'incinération de boues de stations d'épuration ; Cimenterie = industrie du ciment.

Figure 5. Distributions métalliques (%) des principales sources anthropiques (Pacyna et Pacyna, 2001).

La production d'énergie, sans distinction des techniques de combustion, à savoir l'utilisation de charbon ou de fuel, apparaît comme une source importante de métaux vers l'atmosphère. Quel que soit l'élément considéré, la comparaison des flux annuels montre que les quantités relatives émises par la production d'énergie sont toujours supérieures à 25 % (Cd et Zn) et peuvent même atteindre près de 100 % pour le vanadium. Cependant, pour certains métaux, d'autres sources sont également des voies d'émission non négligeables. Ainsi, le Pb semble être émis dans des proportions similaires par les activités de production d'énergie, de production de métaux non ferreux et de production d'acier alors que le Zn, lui, ne semble avoir que deux sources majoritaires qui sont les productions d'énergie et de métaux non ferreux. Le Cd est majoritairement émis (>50 %) par l'industrie des métaux non ferreux.

La comparaison des apports anthropiques et naturels ne peut être faite par ce type d'études globales puisqu'elles ne tiennent pas compte des mêmes échelles spatiales. Ainsi, l'étude des émissions naturelles a été faite à l'échelle mondiale alors que les apports anthropiques ont été évalués à l'échelle européenne. De plus, un second point faible réside dans ce type d'évaluation globale du fait des contradictions qu'elles engendrent. En effet, en se limitant à la France métropolitaine, il apparaît des résultats différents quant aux émissions anthropiques de métaux vers l'atmosphère. Le Tableau 19 présente les émissions de métaux par catégorie de sources anthropiques en France obtenues à partir d'une étude de Fontelle *et al.* (2001).

Tableau 19. Flux annuels d'émissions atmosphériques de métaux en 2000 ($t.an^{-1}$) en France métropolitaine *(Fontelle* et al.*, 2001)*

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Energie	1,5	0,3	3,1	2,9	3,6	120	3,8	0,8	10,5
Industrie	20,3	10,4	241	30,5	11,3	92	347	11,1	1355
Résidentiel	0,1	1,8	0,2	1,9	1,9	8,9	3,7	0,1	35,4
Agriculture	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	1,3	0,0	0,3
Transport routier	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13	0,0	0,0
Transport non routier	0,0	0,0	0,0	54,8	0,0	0,7	6,4	0,0	0,2

Ainsi, l'industrie, qui comprend l'ensemble des industries des éléments métalliques (acier et métaux non ferreux), les cimenteries et les usines d'incinération d'ordures ménagères et de boues de stations d'épuration, semble être la source majoritaire de l'ensemble des métaux sur le territoire français. Le transport routier, quant à lui, n'émettrait que du Pb de façon significative, le Cu étant émis par le transport non routier.

II.3 Conclusion

Cette première partie concernant l'étude quantitative des principales sources d'éléments inorganiques a permis de confirmer la multiplicité des sources pour l'ensemble des éléments étudiés. Les éléments tels As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn, pour ne citer que les plus communs, sont émis par l'ensemble des sources étudiées, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. Cette constatation ne permet donc pas l'identification des éléments caractéristiques d'une source.

Il ressort de cette synthèse le besoin d'étudier les émissions des sources anthropiques dans une zone plus restreinte que l'Europe afin de comparer les mêmes types de sources. Ainsi, en se limitant à l'étude des sources de la région parisienne, nous limiterons les types de charbons utilisés, les types d'ordures incinérées ou encore les types de véhicules rencontrés afin de limiter les facteurs de dispersion. Il apparaît également le besoin d'échantillonner sur de longues périodes afin d'obtenir des résultats représentatifs de chaque source. Enfin, en tenant compte du grand nombre de sources existantes et devant l'impossibilité de les étudier toutes, un choix des sources majoritaires semble judicieux. En France, ces dernières apparaissent être constituées par la production d'énergie, l'incinération et le trafic routier, en excluant les sources industrielles dont la diversité pose des problèmes de dénombrement.

III LES OUTILS D'IDENTIFICATION DES SOURCES DE METAUX

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, il n'existe pas de métaux caractéristiques d'une source. Néanmoins, il existe quelques outils d'identification des sources d'éléments inorganiques. Ces outils sont (1) les isotopes du plomb qui possèdent des ratios

différents suivant les origines, (2) les facteurs d'enrichissement qui permettent la détermination des éléments terrigènes et (3) trois ratios caractéristiques qui sont le Cu/Sb, Fe/Al et K/Na.

III.1 Les isotopes du plomb

La caractérisation des principales sources de métaux par la détermination de signatures isotopiques est une méthode relativement ancienne et bien connue à ce jour. Il y a plus de 25 ans, Chow *et al*. (1975) ont mis en évidence la possibilité de distinguer l'origine du Pb provenant des gaz de combustion par une signature isotopique. Le Pb possède quatre isotopes stables qui sont ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb. Les trois derniers sont des fins de chaînes stables de dégradations radioactives respectivement du ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th et ne subissent aucune variation durant le temps de résidence atmosphérique, quel que soit le processus physique ou chimique subi (Doe, 1970). De plus, chaque site de minerai de Pb possède sa propre composition isotopique caractéristique qui dépend de l'âge de la roche mère et des conditions de sa genèse (Doe et Stacey, 1974). Donc, la composition isotopique du Pb dans les différents matériaux est dépendante de la provenance du minerai dont il a été extrait. Au sein des différents compartiments environnementaux, les isotopes du plomb qui sont composés d'un mélange de plomb provenant de sources anthropiques et naturelles, peuvent être distingués puisque chacune des sources contributrices au mélange possède une composition isotopique propre. Cette technique est souvent utilisée dans un but de détermination des sources anthropiques de Pb dans l'atmosphère (Bollhöfer et Rosman, 2000 ; Bonniwell *et al.*, 1999 ; Lowenthal *et al.*, 1997 ; Monna *et al.*, 2000 ; Monna *et al.*, 1997). La Figure 6 représente la distinction des différentes sources de plomb par l'étude des rapports isotopiques.

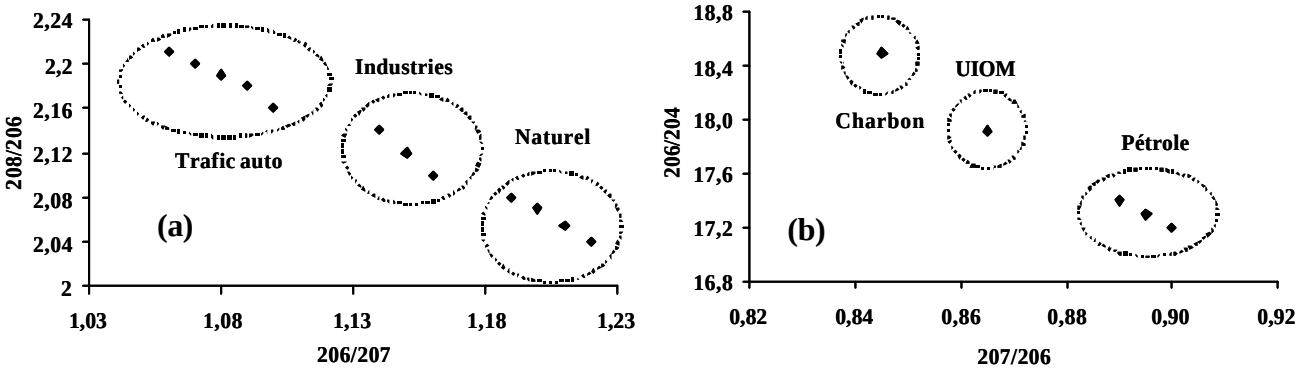


Figure 6. Distinction des différentes sources de plomb à partir des rapports isotopiques du plomb (a) 206, 207 et 208 et (b) 204, 206 et 207 (Chiaradia et Cupelin, 2000 ; Chow et al., 1975 ; Maneux et al., 2000).

Grâce à ces deux représentations, à savoir le rapport du ^{208}Pb sur ^{206}Pb (noté 208/206) en fonction du rapport ^{206}Pb sur ^{207}Pb (noté 206/207) (Figure 6a) et le rapport ^{206}Pb sur ^{204}Pb (noté 206/204) en fonction du rapport ^{207}Pb sur ^{206}Pb (noté 207/206) (Figure 6b), il semble possible de distinguer l'ensemble des sources anthropiques et naturelles du plomb. Pour le trafic automobile par exemple, les rapports isotopiques sont de 1,045 pour le Pb 206/207 et 2,225 pour le rapport Pb 208/206. Les combustibles utilisés par l'industrie, de même que le plomb naturel, possèdent également des rapports isotopiques différents permettant une distinction. Dans le premier cas, les deux rapports précédemment cités sont respectivement de 1,15 et de 2,12 et dans le second cas de 1,21 et 2,06. La distinction des sources de Pb provenant de la combustion du charbon ou des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) peut être faite grâce au rapport Pb 206/204 et Pb 207/206. Dans cette représentation, le Pb provenant du charbon possède un rapport Pb 206/204 de 18,60 alors que dans le cas des UIOM, ce même

rapport est de 18,00. Ainsi, le couplage de ce type d'informations fiables avec des corrélations entre les différents ratios du Pb et d'autres éléments peut également permettre une détermination des origines d'autres éléments. Par exemple, cette méthode a permis de mettre en évidence la provenance du Cu et du Zn des UIOM sur un site urbain en Suisse (Chiaradia et Cupelin, 2000). Néanmoins, la détermination des isotopes du plomb nécessite un protocole analytique lourd qui n'est pas à notre disposition. Il semble donc nécessaire d'étudier d'autres outils utilisés dans la détermination des origines des éléments inorganiques.

III.2 Les facteurs d'enrichissement

Le calcul des facteurs d'enrichissement est communément utilisé comme première approche dans la détermination des sources de métaux. Cette méthode consiste à utiliser un élément de référence d'origine terrigène, principalement l'Al, le Fe ou le Si qui sont reconnus comme émis par les sources terrigènes (Gao *et al.*, 2002 ; Kim *et al.*, 2000), afin de déterminer la part terrigène des apports métalliques. Le facteur d'enrichissement d'un élément X contenu dans un échantillon, par rapport à un élément de référence est obtenu par :

$$FE_X \; ? \; \frac{?[X]/[réf]?_{éch}}{?[X]/[réf]?_{sol}}$$

FE_X représente le facteur d'enrichissement de l'élément X, [réf] représente la teneur de l'élément de référence. Ainsi, le rapport d'un élément sur sa référence dans les échantillons, constitués par les particules atmosphériques, divisé par le même rapport obtenu pour un échantillon de la croûte terrestre (obtenue par analyse d'échantillons de sol de la zone considérée) permet de distinguer la fraction terrigène de l'élément considéré. Si le FE est proche ou égal à l'unité, l'élément considéré est majoritairement d'origine terrigène. Par contre, si cette valeur est supérieure à 2, la source prépondérante de l'élément est non terrigène. Cette valeur prend en compte les éventuelles variations de rapports des éléments contenus dans la croûte terrestre (Gao *et al.*, 2002). Néanmoins, l'utilisation de cette méthode suppose l'absence de sources anthropiques d'Al, Fe ou Si selon le choix de l'élément de référence.

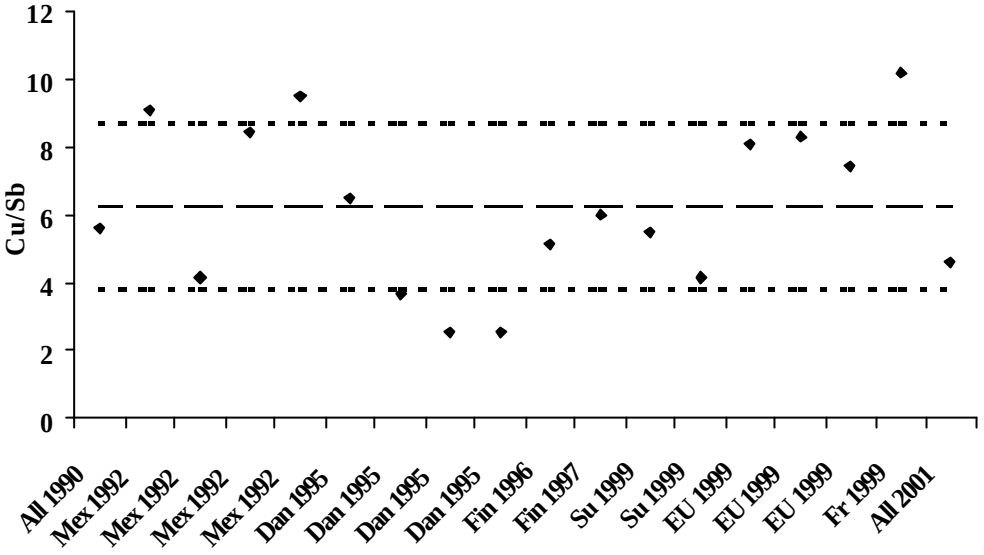
III.3 Les rapports intermétalliques

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les sources atmosphériques de métaux sont nombreuses et ne se distinguent pas les unes des autres par des émissions d'éléments spécifiques. En effet, chaque source semble émettre un grand nombre de métaux étudiés. Cependant, quelques rapports intermétalliques ont été proposés pour caractériser certaines sources.

III.3.1 Le rapport Cu/Sb

Un des seuls rapports intermétalliques dans la littérature concerne la source automobile. Plusieurs auteurs (Stechmann et Dannecker, 1990 ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001) ont estimé que le Cu et le Sb pouvaient être utilisés comme traceurs du trafic routier puisqu'une forte corrélation avait été observée entre eux en milieux urbains et semi-urbains. Stechmann (1990) a déterminé une valeur de rapport des teneurs massiques de Cu sur Sb de 5,6 dans un tunnel routier en Allemagne. Des travaux plus récents, effectués dans un tunnel routier en Allemagne, ont déterminé un ratio de 4,86 (Weckwerth, 2001). De plus, Sternbeck *et al.* (2002), a calculé un rapport massique Cu/Sb de 4,6 en 2002 au sein d'un tunnel suédois. Il semblerait donc que les variations spatiales et temporelles de ce rapport soient faibles,

permettant son utilisation comme outil d'identification des sources automobiles. De plus, en étudiant ce même rapport massique dans les apports terrigènes, il apparaît une différence pouvant atteindre un facteur 10. En effet, Wedepohl (1995) a évalué ce rapport à 83 alors que Weckwerth (2001) a obtenu une valeur de 125. Afin de compléter cette étude, nous avons calculé le rapport massique Cu/Sb pour quelques travaux effectués en milieux urbains près d'axes routiers. La Figure 7 présente le rapport Cu/Sb calculé sur différents sites urbains, tous proches d'axes routiers ou à l'intérieur de tunnels, à différentes périodes depuis 1990.



All = Allemagne ; Mex = Mexique ; Dan = Danemark ; Fin = Finlande ; Su = Suède ; EU = Etats Unis ; Fr = France (Gao *et al*., 2002 ; Kemp, 2002 ; Maneux *et al.*, 2000 ; Pakkanen *et al*., 2001b ; Pakkanen *et al*., 1997 ; Stechmann et Dannecker, 1990 ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Watson et Chow, 2001 ; Weckwerth, 2001)

Figure 7. Synthèse des rapports massiques Cu/Sb déterminés sur des échantillons d'aérosols prélevés en bordure de routes ou dans des tunnels routiers. Les lignes représentent la moyenne ? l'écart type (n = 18).

Les rapports sont comprises entre 2,5 et 10,2 avec une moyenne (? écart type) de 6,2 (? 2,4). Ce résultat montre donc que les valeurs de ratio données par Weckwerth (2001) et Sternbeck *et al.* (2002) ne peuvent être utilisées telles quelles du fait de l'hétérogénéité des résultats des autres travaux. Cependant, il faut noter que les valeurs extrêmes, comme par exemple la valeur 10,2 obtenue par Maneux *et al.* (2000) ou encore celle de 2,5 obtenue par Kemp (2002), sont probablement dues à des phénomènes de mélanges, les collectes ayant été effectuées en bordure de route et non dans un tunnel. En effet, il semble que d'autres sources anthropiques possèdent des rapports massiques Cu/Sb du même ordre de grandeur que le trafic automobile. Par exemple, Sternbeck *et al (*2002) ont estimé ce rapport à 1,3 pour les particules provenant des usines d'incinération en Suède.

III.3.2 Le rapport Fe/Al

Ce rapport massique sert à identifier les apports naturels provenant de la remise en suspension des particules terrigènes. Le Tableau 20 regroupe les différents résultats obtenus au cours des quarante dernières années sur le rapport Fe/Al de particules naturelles du sol. Cette synthèse montre que quel que soit le type de sol considéré et quel que soit le lieu, la valeur du rapport Fe/Al reste comprise entre 0,40 et 0,62. La valeur moyenne calculée pour l'ensemble de

ces travaux est de 0,52 (? 0,11), montrant une homogénéité des proportions de ces deux éléments au sein de la croûte terrestre.

Tableau 20. Rapports massiques Fe/Al obtenus pour différents échantillons de sol.

	Turekian et wedepohl (1961)	Martin et Withfield (1983)	Gieu (1991)	Wedepohl (1995)	Taylor et Mclenan (1995)	Guieu and Thomas (1996)
Type de sol	Argiles	Sédiment	Sable	Manteau supérieur	Manteau supérieur	Sable
Site	EU	-	France	Allemagne	-	Sahara
Fe/Al	0,59	0,52	0,69	0,40	0,44	0,62

De plus, en comparant ces proportions à celles des échantillons issus de sources anthropiques, des différences significatives apparaissent. En effet, les rapports déterminés en zones urbaines, proches des sources anthropiques, sont généralement plus élevés. Par exemple, des valeurs de rapport Fe/Al de 3,1 ; 2,8 et 4,1 ont été déterminées en zones urbaines respectivement au Danemark, en Pologne et au Etats-Unis (Gao *et al.*, 2002 ; Pakkanen *et al.*, 1997 ; Wrobel *et al.*, 2000).

III.3.3 Le rapport K/Na

Ce rapport massique permet de distinguer les apports d'origine marine des apports terrigènes ou anthropiques (Tableau 21).

Tableau 21. Valeurs du rapport K/Na pour différentes sources d'aérosols.

	Sol	Sels Marins	Incinération	Combustion charbon	Trafic auto	Industrie
Etats-Unis		0,036[a]	1,2[b]	0,11-0,56[c]	1,1[d]	3,8-4,4[e]
Japon			1,7[f]		4,4[f]	
Grèce					1,5[e]	
Allemagne	0,907[g]					

[a]Thurman (1994) ; [b] Mamane (1988) ; [c] Ondov et al. (1989) ; [d] Huang et al. (1994) ; [e] Scheff and Valiozis (1990) ; [f] Mizohata et mamuro (1980) ; [g] Wedepohl (1995).

Du fait des variations observées, il est prudent de n'utiliser ce rapport qu'à des fins de distinction des aérosols marins. En effet, pour cette dernière source, le rapport K/Na est inférieur aux valeurs observées pour les autres sources, d'un facteur 30 à 100, permettant d'obtenir une distinction nette.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'autres travaux concernant l'identification des sources de métaux par la méthode des signatures. La plupart des travaux qui tentent de déterminer les origines des éléments inorganiques utilise des outils statistiques de traitement des données, comme par exemple l'analyse en composante principale (Blanchard *et al.*, 2002 ; Carlosena *et al.*, 1998 ; Cyrys *et al.*, 2003 ; Fernandez *et al.*, 2000). Ce type de méthode se base sur l'affinité existante entre les éléments de même origine, mais ne permet pas une généralisation des résultats.

III.4 Conclusion

Malgré la multiplicité des sources des éléments inorganiques et l'absence d'éléments caractérisant celles-ci, quelques méthodes de détermination des origines peuvent être élaborées. Les outils recensés sont de trois types : des rapports isotopiques, des rapports massiques et des traitements statistiques. La première technique est basée sur les différences de rapports isotopiques du plomb (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb). La seconde technique regroupe d'une part le calcul d'un facteur d'enrichissement et, d'autre part, le calcul de rapports massiques simples. Dans le premier cas, il est possible de déterminer l'enrichissement des éléments par rapport à la

composition du sol, permettant ainsi de distinguer l'origine terrigène des apports. Dans le second cas, les rapports massiques Cu/Sb, Fe/Al et K/Na permettent la distinction des apports respectivement automobiles, terrigènes et marins. La troisième technique, basée sur des traitements statistiques permet de distinguer les éléments en groupe selon leurs origines.

Quelle que soit la méthode utilisée, à l'exception de la dernière, un calage et une validation des outils semblent nécessaires sur les sites d'étude. En effet, il est nécessaire de déterminer les valeurs caractéristiques de chacun des rapports afin de pallier les risques de variations de constitution élémentaire des sources (matériaux, origines, etc.) et les influences locales (marines, sahariennes, etc.). Enfin, l'existence de mélanges d'aérosols issus de différentes sources risque de rendre délicate l'utilisation de ces différents outils.

IV CONCLUSION

Les principales conclusions qui découlent de cette synthèse bibliographique sur les sources atmosphériques de polluants peuvent être scindées en trois parties.

Premièrement, l'étude quantitative des principaux émetteurs d'éléments inorganiques a confirmé l'absence d'élément spécifique à une ou plusieurs sources. En effet, les éléments tels que As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn, par exemple, sont émis par l'ensemble des sources considérées. La distinction quantitative entre les teneurs métalliques des aérosols n'a pas pu être réalisée de façon complète du fait d'une part, des différences d'échelle spatiale des différents travaux et, d'autre part, par manque d'information sur les émissions de certaines sources telles que le trafic automobile. Néanmoins, en considérant uniquement quelques sources anthropiques, la combustion de combustibles fossiles apparaît comme une des sources majoritaires d'éléments inorganiques en Europe. Cette source semble à l'origine de plus de 25 % du Zn atmosphérique et de 100 % du V alors que le Cd semble provenir à plus de 50 % de l'industrie.

Deuxièmement, malgré cette relative uniformité de la composition des émissions atmosphériques, la mise en place d'outils d'identification est apparue comme possible et même déjà initiée. Ainsi, plusieurs types de rapports, tant isotopiques que massiques, permettent une discrimination de certaines sources. Les rapports isotopiques du plomb servent à distinguer les apports dus au trafic automobile et à l'industrie des apports naturels. Une distinction des différentes sources de combustion, à savoir le pétrole, le charbon et l'incinération d'ordures peut également être effectuée. Les rapports massiques, quant à eux, sont au nombre de quatre et permettent la distinction des sources terrigènes, marines et automobiles des éléments.

Troisièmement, concernant les composés organiques, la source résidentielle, comprenant toutes les émissions non industrielles, est à l'origine de plus de 90 % des émissions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques vers l'atmosphère alors qu'il n'existe pas de données quantitatives sur les émissions d'hydrocarbures aliphatiques. L'étude des origines, par contre, a mis en évidence un ensemble important d'outils d'identification des sources permettant la distinction des origines biologiques et pétrolières à l'aide des hydrocarbures aliphatiques et celle des origines pétrolières et pyrolytiques à l'aide des hydrocarbures aromatiques.

Au regard de cette synthèse, l'intérêt d'augmenter le panel d'outils d'indentification des sources d'éléments inorganiques est apparu afin de pallier les problèmes d'identification des particules du compartiment atmosphérique. Dans ce but, nous avons collecté des échantillons en provenance des principales sources d'éléments atmosphériques à savoir les usines

d'incinération d'ordures ménagères et de boues provenant des stations d'épuration, le trafic automobile et les centrales thermiques à charbon. Pour des raisons pratiques, nous n'avons pu collecter les aérosols issus des industries et de la combustion de fuel domestique. Afin de prendre en considération les variations des émissions, nous avons effectué une campagne de collecte de 6 mois, nous permettant de prendre en considération les variations de combustibles (ordures et boues incinérées et différents types de charbons utilisés). Dans le cas des composés organiques, le manque d'information sur les flux nous a incité à collecter les retombées atmosphériques d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sur des sites urbains et semi urbains afin d'en étudier les variations spatiales. Les outils d'identification décrits précédemment ont ensuite été appliqués à ces données afin de déterminer leurs principales origines.

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

CEREVE - AZIMI Sam - Collecteur de retombées atmosphériques métalliques.

« On ne peut oublier le temps qu'en s'en servant. »

- Charles Baudelaire -

La synthèse bibliographique présentée dans les chapitres I et II a apporté des informations essentielles concernant, d'une part l'étude des flux de retombées atmosphériques d'éléments minéraux et organiques et, d'autre part, leurs sources émettrices. L'étude des retombées atmosphériques nous a permis d'obtenir des estimations des quantités de déposition sur différents milieux, en plus d'informations sur les méthodes de collecte et de traitement de ce type d'échantillons. L'étude consacrée aux émissions atmosphériques de polluants, quant à elle, a mis en évidence les variabilités quantitatives et qualitatives des nombreuses sources existantes ainsi que les moyens permettant leur identification au travers de signatures caractéristiques. Néanmoins, des lacunes sont apparues tant au niveau de l'estimation des flux de retombées atmosphériques qu'au niveau de la caractérisation des sources émettrices.

Les études antérieures sur les flux de déposition de polluants atmosphériques ont montré des différences dans le choix du matériel utilisé et dans la durée d'échantillonnage. Ces différences, associées à des différences de périodes et de régions considérés, ne nous ont pas permis, au travers de la synthèse bibliographique, d'estimer les variations spatiales. Afin d'améliorer les connaissances sur cette hétérogénéité spatiale, ainsi que sur les protocoles de collecte, nous avons mis en place, sur la région Ile-de-France, 6 sites de collecte de retombées atmosphériques utilisant les mêmes méthodes de collecte et de traitement des échantillons recueillis sur des périodes de 7 et 30 jours. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux de précédents travaux de validation menés en 1999 et 2000, afin d'évaluer l'influence des collecteurs utilisés. Il sera ainsi possible d'évaluer plus précisément les flux de retombées atmosphériques sur la région et donc, sur l'ensemble du bassin de la Seine, en tenant compte des types de milieux (urbain ou rural). La caractérisation des sources atmosphériques de polluants a montré le besoin de prendre en considération la variabilité des émissions. Pour répondre à cette exigence, nous avons collecté et analysé plusieurs échantillons d'aérosols pour chaque source étudiée.

I COLLECTE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES

La collecte des retombées atmosphériques ne s'est pas effectuée de la même manière suivant les éléments ou composés considérés. Ainsi, nous décrirons tout d'abord les méthodes utilisées pour la mesure des éléments inorganiques puis, pour les composés organiques.

I.1 Collecte des retombées atmosphériques d'éléments inorganiques

I.1.1 Les sites de collecte

Les sites de collecte sont choisis principalement en fonction de deux critères. Premièrement, les emplacements doivent être adaptés à la collecte des retombées atmosphériques, à savoir des espaces sans obstacle à la circulation de l'air. En effet, ces derniers influencent de façon considérable les quantités de polluants collectées (Tjell et Hovmand, 1980 ; Vukmirovic *et al.*, 1996). Deuxièmement, les sites choisis doivent permettre une étude de la variabilité spatiale des flux de retombées atmosphériques autour de zones fortement urbanisées afin de confirmer les fortes valeurs de flux relevées précédemment pour ce type de zone (Chapitre I, partie III.6). C'est pourquoi six sites de collecte ont été choisis sur un axe est-ouest de 60 km (Figure 8), dans la région Ile-de-France :

- ✍ Versailles (Yvelines, 78) : sur une parcelle expérimentale de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) ;
- ✍ Chatou (Yvelines, 78) : sur une parcelle du Service de Navigation de la Seine (SNS) à la subdivision Bougival-Chatou ;
- ✍ Paris (4ème arrondissement, 75) : sur le toit en terrasse de l'école Sainte Geneviève ;

✍ Créteil (Val-de-Marne, 94) : sur le toit de l'Université Paris XII - Val-de-Marne ;
✍ Thiais (Val-de-Marne, 94) : dans un jardin privatif ;
✍ Coulommiers (Seine-et-Marne, 77) : sur une parcelle expérimentale du Centre d'Etude du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et Forêts (Cemagref).

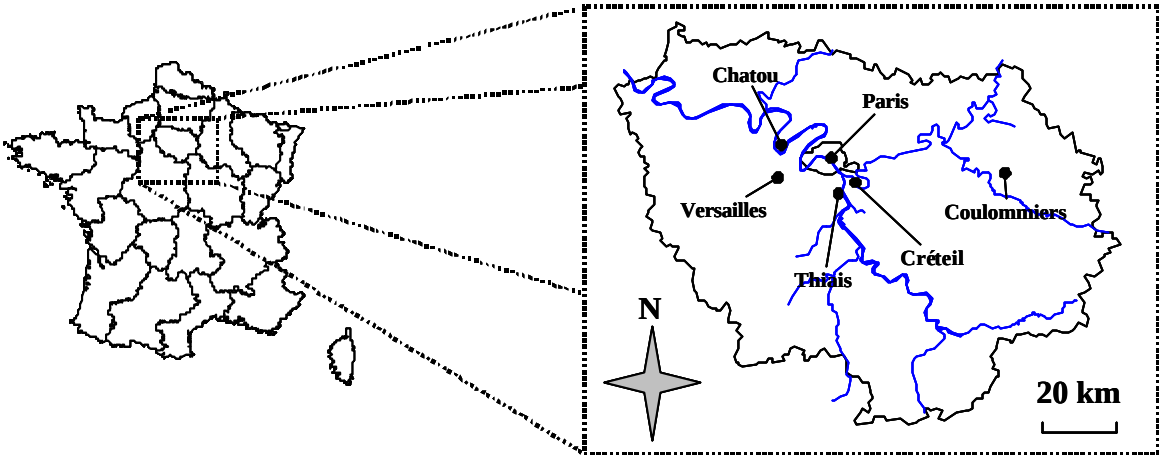


Figure 8. Emplacement des 6 sites de collecte en région Ile de France.

Ces sites peuvent être classés en deux groupes afin de représenter au mieux les caractéristiques de la région Ile-de-France. Le premier groupe, composé des sites de Versailles et de Coulommiers, est représentatif des zones faiblement urbanisées. Le second groupe, composé des sites de Chatou, Paris, Créteil et Thiais représente les zones à fortes activités anthropiques (industrie, trafic automobile, chauffage urbain, etc.). Ainsi, les sites du premier groupe seront qualifiés de sites semi-urbains alors que ceux du second seront qualifiés de sites urbains.

✍ *Les sites semi-urbains*

Le site de Versailles (VER, 48°48'N, 02°08'E) se situe à 15 km au sud-ouest de Paris dans le département des Yvelines, sur un site expérimental de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) (Figure 9a). Ce site de 12 ha est divisé en parcelles expérimentales qui servent à l'étude des facteurs de variation du développement de différentes cultures (blé, pois, etc.).

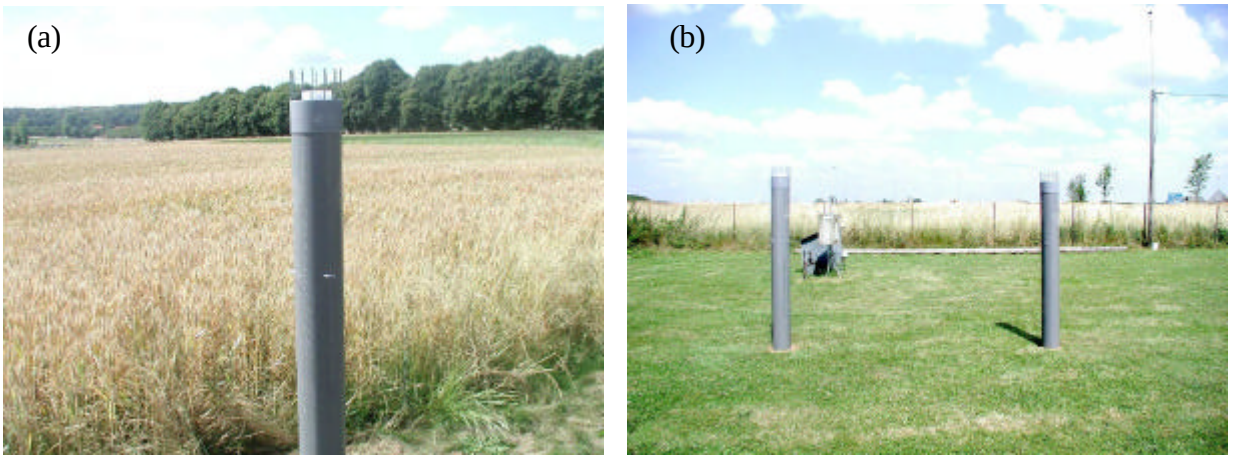


Figure 9. Site de collecte de retombées atmosphériques à (a) Versailles et (b) Coulommiers.

Le site de Coulommiers (COU, 48°49'N, 03°05'E) dans le département de la Seine et Marne est le site le plus éloigné de l'agglomération parisienne. Il est situé à 50 km à l'est de Paris, dans la commune de Boissy-le-Châtel, sur une parcelle expérimentale du Centre d'Etude du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et Forets (Cemagref) qui accueille un ensemble d'appareils de collecte (Figure 9b). Hormis quelques sources ponctuelles (papeterie, trafic automobile, etc.), l'activité principale autour de ce site est de type agricole. Ces deux sites, plus éloignés des sources de l'agglomération parisienne, nous permettront d'étudier les variations spatiales des flux de retombées atmosphériques autour des zones urbaines.

✍ *Les sites urbains*

La caractérisation des flux de retombées atmosphériques sur les sites urbains s'effectue sur quatre sites. Le site de Chatou se trouve sur l'île des Impressionnistes à Chatou (CHA, 48°53'N, 02°09'E) dans le département des Yvelines, sur la digue d'une écluse gérée par le Service de Navigation de la Seine (SNS) et les Voies Navigables de France (VNF). Ce site est placé sur un sol herbeux en bord de Seine à 250 m d'une route fortement fréquentée (20 000 véhicules/jour). La particularité de ce site est la présence d'un trafic fluvial dont la densité de circulation est approximativement de 20 transporteurs par jour.

Le site de Paris (PAR, 48°52'N, 02°22'E) est situé dans le quatrième arrondissement dans le quartier du Marais. Le collecteur de ce site est situé sur le toit en terrasse de l'école Sainte-Geneviève. La hauteur de ce toit est de 20 m par rapport au sol (Figure 10a).

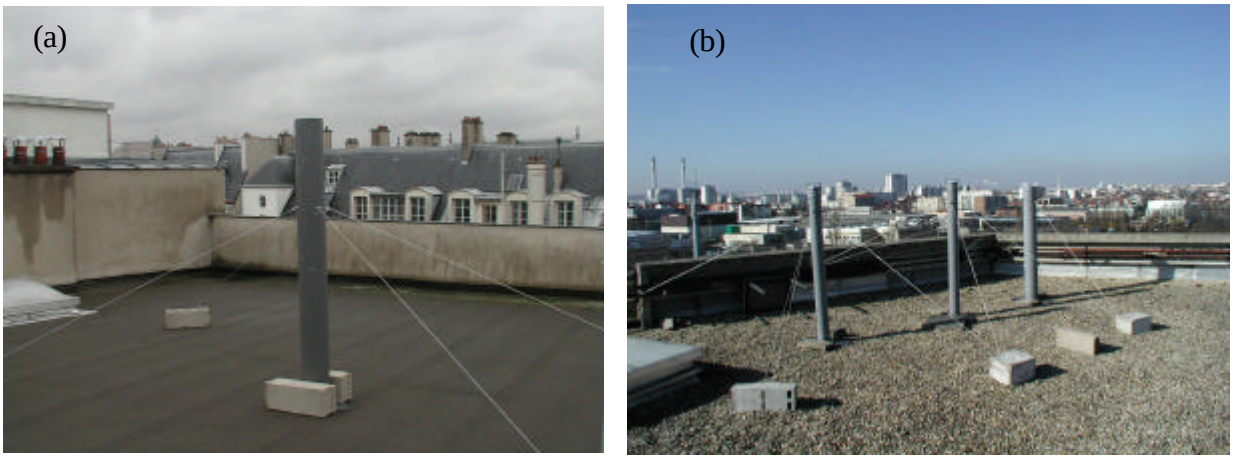


Figure 10. Site de collecte des retombées atmosphériques à (a) Paris et (b) Créteil.

La densité d'habitation et de construction à Paris ne nous ont pas permis de prélever sur un lieu totalement dégagé. Néanmoins, le toit en terrasse sur lequel nous avons installé nos collecteurs offre la possibilité de s'affranchir des principaux obstacles à la circulation de l'air. Les deux sources potentielles proches de ce site sont le trafic automobile, qui est une source diffuse très dense, et le chauffage domestique, attesté par le nombre élevé de cheminées.

Le site de Créteil (CRE, 48°47'N, 02°28'E) dans le département du Val de Marne est représentatif d'un site industrialisé (Figure 10b). Les collecteurs de ce site sont placés sur le toit en terrasse de l'Université Paris XII, à une hauteur de 20 m par rapport au sol. Une autoroute à forte densité de circulation (A86, 60000 véhicules/jours) se trouve à 200 m à l'ouest et une centrale thermique à 1900 m à l'ouest. De plus, ce site se trouve à proximité de deux usines d'incinérations d'ordures ménagères, la première à 5700 m vers le nord-ouest et la seconde à 500 m au sud.

Le site de Thiais (THI, 48°45'N, 02°23'E) se trouve dans un quartier résidentiel du département du Val de Marne, dans un jardin privatif avec pour sources prépondérantes les rejets domestiques (cheminées, chauffages) et le trafic automobile. Cependant, ce site est placé sous le couloir aérien de l'aéroport international d'Orly, placé à 4 km au sud-ouest. Les principales caractéristiques de ces sites sont résumées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Caractéristiques des sites et des collecteurs mis en place.

Sites	**Versailles (VER)**	**Chatou (CHA)**	**Marais (PAR)**	**Créteil (CRE)**	**Thiais (THI)**	**Coulommiers (COU)**
Type	semi-urbain	urbain	urbain	urbain	urbain	semi-urbain
Période de collecte (j)	7 et 28	28	28	7 et 28	28	7 et 28
Type de sol	herbe	herbe	Bitume	gravier	herbe	herbe
lieu de collecte	niveau sol	niveau sol	Toit 20 m	toit 20 m	niveau sol	niveau sol
Hauteur collecte (cm)	176	183	190	200	150	189 et 185

Afin d'étudier l'influence de la période de collecte, trois sites ont été équipés de deux collecteurs. Les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers présentent des collecteurs de retombées atmosphériques relevés de façon hebdomadaire et mensuelle (respectivement 7 et 28 jours) alors que les sites de Chatou, Paris et Thiais présentent des collecteurs de type mensuel uniquement. Lors du choix des sites, une attention particulière a été portée à la nature du sol puisque les résultats d'une étude préliminaire, présentée dans un article inséré dans le chapitre suivant (Azimi *et al.*, 2003), ont montré que la remise en suspension des particules du sol influence de manière non négligeable la collecte des retombées atmosphérique. Cette précaution est donc utile afin d'éviter une surestimation des flux de retombées atmosphériques. Afin de diminuer ce type d'apport, les hauteurs de collecte, c'est-à-dire celles de la surface des entonnoirs sont variables suivant les sites mais restent comprises entre 1,5 et 2 m.

I.1.2 Collecte des échantillons

Plusieurs types de collectes ont été effectués concernant les retombées atmosphériques d'éléments inorganiques. Nous avons collecté les retombées totales (RT, c'est-à-dire la somme des retombées humides et sèches) sur l'ensemble de ces six sites d'étude sur une période de 18 mois, entre juillet 2001 et novembre 2002. Afin de comparer les différentes méthodes de collecte des retombées sèches, c'est-à-dire par mesure directe ou par différence entre les retombées totales et humides (Chapitre I, III.2), la collecte des retombées totales (RT) a été complétée, sur le site de Créteil, par la collecte des retombées humides (RH) d'une part et par la collecte distincte des retombées humides et sèches (RS), d'autre part.

✍ *Collecte des retombées totales*

Chaque site de ce réseau est donc équipé d'au moins un collecteur de retombées atmosphériques totales (RT) (Figure 11).

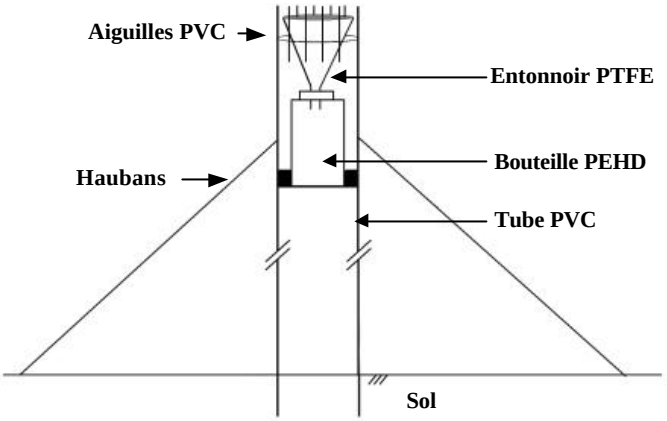


Figure 11 : Collecteur de retombées atmosphériques totales.

Ce type de collecte s'effectue à l'aide d'un matériel simple à élaborer et à mettre en place et dont l'entretien n'est assujetti qu'à la fréquence de collecte. Ce matériel est composé d'une bouteille en polyéthylène haute densité (PEHD) surmontée d'un entonnoir en téflon (PTFE) de 12 cm de diamètre, tous deux placés dans un tube vertical en polychlorure de vinyle (PVC). Ce dernier est planté dans le sol afin d'optimiser la stabilité de l'ensemble. La présence de nombreux oiseaux nous a contraint à placer des aiguilles en PVC sur l'extrémité du tube en PVC entourant l'entonnoir afin d'endiguer les apports biologiques. Lors de travaux antérieurs (1999-00), nous avions utilisé des entonnoirs en PEHD pour collecter les retombées atmosphériques totales (Azimi *et al.*, 2003). Ainsi, la comparaison de l'ensemble de ces deux campagnes nous permettra d'estimer l'effet de l'utilisation de ces deux matériaux.

✍ *Collecte des retombées humides*

La collecte des retombées atmosphériques humides s'effectue grâce à un collecteur automatique (Precipitation collector NSA 181/E, Eigenbrodt, Allemagne) protégé dans un caisson réfrigéré (5°C) et recouvert d'un couvercle (Figure 12) à une hauteur de 175 cm par rapport au sol.

Figure 12. Collecteur de retombées atmosphériques humides (RH) à Créteil (Eigenbrodt NSA 181/E).

Ce système utilise un détecteur de précipitations et une commande du couvercle placé sur un entonnoir. Le couvercle se retire à chaque précipitation et revient en place à la fin de l'événement. L'entonnoir en PEHD de 25 cm de diamètre est relié à un flacon en PEHD de 5 L

par un tube en polyéthylène basse densité (PEBD). La collecte des RH avec cet appareil est réalisée de façon hebdomadaire uniquement sur le site de Créteil.

✍ *Collecte des retombées sèches et humides*

La collecte distincte des retombées sèches et humides s'effectue à l'aide d'un appareil nommé ARS 1 000 (MTX, ARS 1000, Modane, Italie). Ce dernier est un collecteur automatique de 90 cm de hauteur. Il est composé d'un détecteur de précipitations (résistance chauffante maintenant une température de 4°C), de deux réservoirs indépendants en polyéthylène de 28 cm de diamètre et d'un couvercle amovible recouvrant l'un ou l'autre des réservoirs (Figure 13).

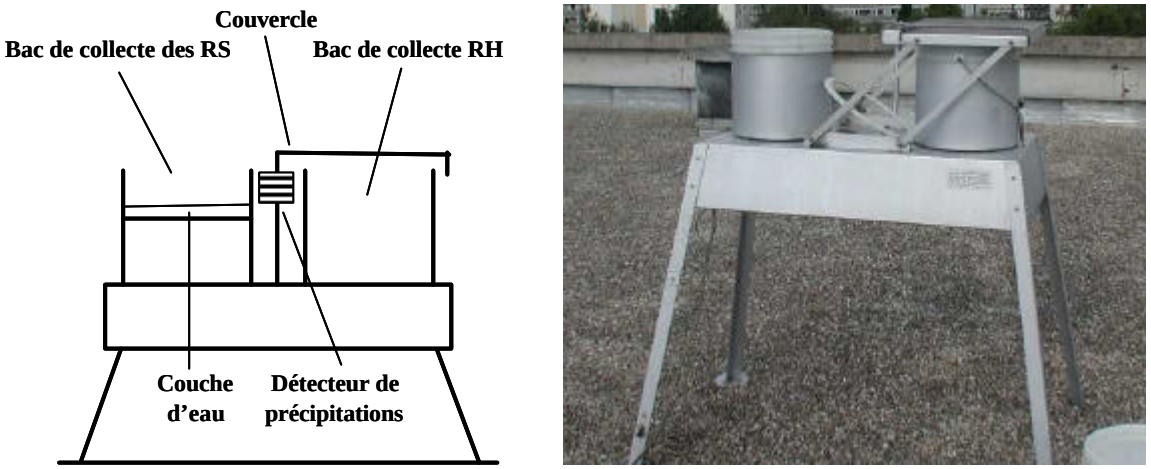


Figure 13. Collecteur de retombées atmosphériques sèches et humides (MTX ARS 1000, Modane, Italie) à Créteil.

La particularité de cet appareil est son mode de récolte de la retombée sèche. Celle-ci est collectée sur un film d'eau Milli-Q (18,2 MΩ - Milli-Q Plus 185, Millipore S.A.) de 1 cm d'épaisseur. Cette hauteur est maintenue constante à l'aide d'une fibre optique associée à une pompe. Ce film d'eau permet d'éviter la remise en suspension des particules par le vent. Cette collecte distincte s'est effectuée de façon hebdomadaire sur le site de Créteil.

I.1.3 Traitement des échantillons

✍ *Traitement du matériel*

Le matériel est préparé en salle blanche de classe 10 000 dans laquelle sont effectuées toutes les opérations de préparation et de stockage du matériel. Les divers éléments nécessaires à la collecte des retombées atmosphériques et en contact avec celles-ci sont en PEHD ou en téflon afin de minimiser les contaminations métalliques (Church *et al.*, 1984). De plus, tout ce matériel ainsi que le matériel de laboratoire servant au traitement des échantillons (pointes de micropipettes, fioles, etc.) a subi un lavage rigoureux en plusieurs étapes :

- ✍ bain d'Extran (Extran MA 2, Merck), un tensioactif neutre, à 2% durant 24 heures ;
- ✍ bain d'acide nitrique (68 % Prolabo) à 10% durant 24 heures ;
- ✍ bain d'acide nitrique (65 % Suprapur, Merck) à 1 % durant 24 heures.

Entre chacune de ces étapes, ainsi qu'à l'issue de ce protocole de lavage, le matériel est rincé abondamment à l'eau Milli-Q avant d'être placé sous une hotte à flux laminaire (classe

10) pour y être séché. Après ces traitements, tout l'équipement est mis en sacs plastiques scellés, puis stocké en salle blanche.

✍ *Traitement des échantillons*

Les retombées totales et les retombées humides sont directement collectées dans des flacons via des entonnoirs (respectivement 12 et 25 cm de diamètre) placés au-dessus. Les flacons ont été préalablement remplis avec 50 mL d'une solution acidifiée à 10% (acide nitrique 65% Suprapur, Merck). Cette pré-acidification permet de limiter les phénomènes d'adsorption sur les parois du flacon et de dissoudre la plupart des aérosols qui sont recueillis (Landing *et al.*, 1998). A l'issue de chaque période de collecte (7 ou 28 jours), les entonnoirs sont rincés avec 100 mL d'une solution acidifiée (acide nitrique 65% Suprapur, Merck) à 1 % afin de récupérer une grande partie des particules retenues sur les parois de ces derniers. Afin d'évaluer ces quantités, nous avons effectué ces rinçages dans des flacons distincts. Les retombées humides collectées avec l'ARS 1000 sont récoltées dans un cylindre de 17 litres en PEHD (diamètre de 28 cm) avant d'être transvasées dans des flacons en PEHD de 1 L, ce qui en facilite le transport. La collecte des retombées sèches s'effectue en prélevant le film d'eau. Dans les deux cas, les solutions recueillies sont acidifiées à pH 1 afin de dissoudre la majorité des particules anthropiques (Chapitre I, III.3).

Une fois au laboratoire, les échantillons subissent une acidification à pH 1 si nécessaire (en cas de volume de précipitations élevé) avant d'être filtrés à l'aide de « kit de filtration » sur seringue. Ces kits utilisent des filtres en acétate de cellulose (Sartorius) de 47 mm de diamètre avec une porosité de 0,45 µm préalablement lavés à l'acide nitrique 5 %. Les échantillons qui ont reçu une quantité supplémentaire d'acide sont stockés 7 jours avant de subir cette opération. Les aliquotes ainsi obtenues ainsi que les filtres sont conservés en chambre froide (4°C) jusqu'à l'analyse.

I.1.4 Techniques analytiques

Deux techniques analytiques ont été utilisées lors de ce travail afin de quantifier les métaux : la spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) et la spectrométrie de fluorescence X. Ces deux appareils nous ont été mis à notre disposition par le Laboratoire Interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) de l'Université Paris XII. La première technique nous a permis d'analyser tous les échantillons liquides obtenus durant ce travail et la seconde a servi à l'analyse des filtres obtenus durant la dernière étape du traitement des échantillons de retombées atmosphériques.

✍ *La spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif*

Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. Le schéma général de cette méthode d'analyse est présenté sur la Figure 14.

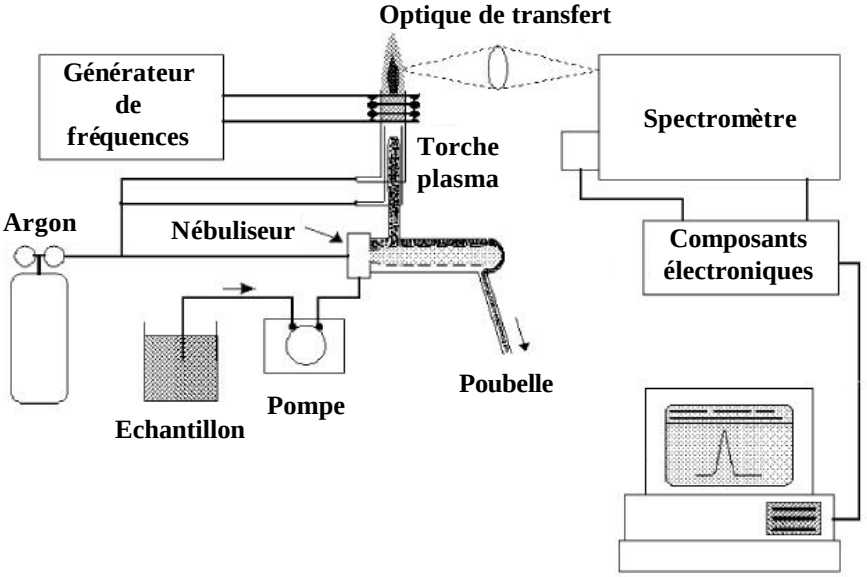


Figure 14. Présentation générale de la technique d'émission atomique (ICP-AES).

L'échantillon liquide est nébulisé et séché en aérosols solides à l'aide d'un nébuliseur sous un flux d'argon qui le transporte directement au cœur de la torche à plasma où les éléments présents y sont atomisés. La Figure 15 résume les différentes étapes utilisées pour passer de l'échantillon liquide aux éléments sous forme atomique.

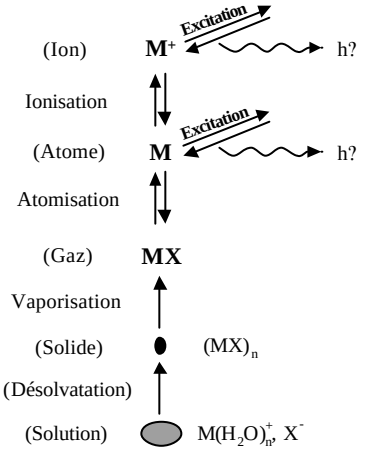


Figure 15 : Schéma des différentes étapes permettant le passage d'un échantillon liquide à des éléments sous forme atomique

Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes par relaxation des éléments excités ou ionisés. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présente dans la flamme.

L'ICP-AES utilisée durant ce travail est de type Optima 3000 (Perkin-Elmer) appartenant au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes atmosphériques (LISA). Cet appareil fonctionne en mode simultané, c'est à dire que tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Ces conditions d'analyses ont été

optimisées pour un certain nombre d'éléments tels Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn et Zr et sont présentées dans le Tableau 23. Pour chacun d'eux, l'analyse porte sur au moins deux raies d'émission afin de s'assurer de la justesse des résultats dans l'éventualité d'une interférence entre plusieurs éléments. Les paramètres expérimentaux ont été mis au point pour obtenir des seuils de sensibilité les plus bas possibles pour chacune des raies choisies.

Tableau 23. Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané Optima 3000 (Perkin-Elmer).

Paramètres	**Caractéristiques**
Puissance du plasma	1400 W
Flux du nébuliseur	0,7 $L.min^{-1}$
Flux du plasma	15 $L.min^{-1}$
Flux du gaz auxiliaire	0,7 $L.min^{-1}$
Vitesse de la pompe (débit de l'échantillon)	1,2 $mL.min^{-1}$
Temps d'intégration	50 s
Nombre de mesure par échantillon	3
Mode de mesure	surface

La source d'émission utilisée est une torche à plasma axiale. Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale.

L'appareil fonctionne avec un nébuliseur ultrasonique. Celui-ci permet de former des gouttes de même taille et "désolvatées" afin d'obtenir des limites de détection les plus basses possibles pour la plupart des éléments. Les valeurs de limites de détection obtenues sont présentées dans le chapitre suivant.

✍ *La spectrométrie de fluorescence X*

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier. Cette fluorescence, perpendiculaire au faisceau primaire, se difracte alors sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg :

$$2d \sin ?? ?? n? \qquad (1)$$

avec d qui représente la distance inter réticulaire des plans cristallins assurant la diffraction, ? l'angle de diffraction et ? la longueur d'onde diffractée. Ce mode d'analyse non destructif, réalisable dans la pratique pour tous les éléments à partir du bore (Z=5), a été effectué durant ce travail avec un spectromètre Philips PW 2404 dans le but de quantifier l'Al, Fe, Si et Pb. En effet, les trois premiers éléments sont apparus comme moins solubles au sein des particules atmosphériques par rapport aux éléments tels que le Pb (Desboeufs *et al.*, 2001 ; Desboeufs *et al.*, 1999). Cette étape est donc nécessaire afin de quantifier ces éléments dans chacune des fractions. Dans le cas du Pb, il s'agit d'une étape de vérification dans le but de quantifier cet élément, majoritairement anthropique (Pacyna et Graedel, 1995), dans la fraction insoluble à

pH 1 puisqu'il apparaît que la majorité des éléments provenant de ce type de sources sont contenues dans la fraction acido-soluble (Sandroni et Migon, 2002).

I.2 Collecte des retombées atmosphériques d'éléments organiques

I.2.1 Les sites de collecte

La collecte des hydrocarbures a été réalisée en Ile-de-France, sur trois des six sites précédemment décrits, s'étendant du milieu urbain vers le milieu semi-urbain. Les sites de collecte ont été choisis de façon à fournir une vision globale de la composition en hydrocarbures des retombées atmosphériques à l'échelle de l'Ile-de-France. Le milieu urbain est représenté par les sites de Paris et de Créteil, le milieu semi-urbain, par le site de Coulommiers (Figure 16).

Figure 16. Sites de collecte et collecteurs de retombées atmosphériques de composés organiques.

I.2.2 Collecte des échantillons

Les retombées atmosphériques totales, qui comprennent les retombées sèches et les retombées humides, ont été collectées sur les trois sites entre novembre 2001 et octobre 2002. Les aires de collecte ont été déterminées afin que les masses de particules collectées soient suffisantes pour être analysées par notre protocole (> 100 mg). Pour cela, nous nous sommes basés sur les concentrations en particules obtenues lors de la collecte des échantillons de retombées totales en vue de la quantification des éléments inorganiques. Ainsi, les collecteurs mis en place sont composés d'entonnoirs pyramidaux en inox de dimension 55?55?70 cm placés sur des bidons en aluminium de 30 L. Chaque collecteur est maintenu à l'aide de piquets métalliques scellés à des parpaings (Figure 16).

I.2.3 Traitement des échantillons

✍ *Traitement du matériel*

L'ensemble de la verrerie utilisée durant le traitement des échantillons en vue de l'analyse des hydrocarbures a subit le protocole de lavage suivant :

- ✍ bain de nettoyage dans une solution de Decon ou TFD4 (Franklin S.A.) à 5 %, pendant 24 h ;
- ✍ rinçage à l'eau distillée (milli-Ro) ;
- ✍ calcination à 450 °C pendant 2 h.

Afin d'éviter toute contamination, la verrerie a été protégée durant le temps de stockage avec des feuilles d'aluminium préalablement nettoyées à l'acétone. Les collecteurs en inox, quant à eux, sont nettoyés avec du TFD4 avant un rinçage abondant à l'eau distillée. Les filtres en fibre de verre (porosité 2,7 µm) subissent une calcination à 450 °C pendant 2 heures. Les filtres en cellulose sont nettoyés au dichlorométhane (CH_2Cl_2) dans un bain à ultrasons.

✍ *Traitement des échantillons*

La durée des périodes de collecte a été fixée à 6 semaines afin d'obtenir des masses suffisantes de particules. Avant de récupérer les bidons, l'entonnoir pyramidal est rincé avec 500 mL d'eau distillée (Milli-Ro, Millipore S.A.) afin de récupérer les particules éventuellement restées sur les parois. Les échantillons sont ensuite stockés en chambre froide, à 5°C, dans leur bidon, jusqu'à l'étape de préparation. Ces échantillons sont filtrés sous vide successivement avec des filtres de porosité de 2,7 et 0,45 µm respectivement en fibre de verre (GF/F Whatman) et en nitrate de cellulose (Merck). Les filtres comportant la phase particulaire suivent ensuite les étapes destinées aux échantillons solides, tandis qu'un litre de filtrat est conservé, en chambre froide à 5 °C, pour l'analyse de la fraction dissoute.

I.2.4 Analyse des hydrocarbures

✍ *L'extraction des hydrocarbures de la phase particulaire*

L'extraction des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques présents dans les matrices solides est réalisée par micro-onde sur un appareil Soxwave 3.6 (Prolabo). L'extraction est réalisée avec un mélange de 35 mL de dichlorométhane et de 5 mL de méthanol durant 10 min à une puissance de 50 W. Après refroidissement, l'extrait est filtré sur un papier filtre préalablement lavé par ultra-sonication dans du CH_2Cl_2.

✍ *L'extraction des hydrocarbures en phase dissoute*

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques présents dans la fraction dissoute sont traités par extraction liquide-liquide. La fraction dissoute est extraite, par trois fois, avec 30 mL de CH_2Cl_2 puis une quatrième extraction est réalisée à pH acide par ajout de 1 mL de H_2SO_4 concentré. Les quatre phases organiques ainsi obtenues sont alors rassemblées et séchées sur lit de $CaCl_2$ anhydre.

✍ *La concentration des extraits organiques*

Les extraits organiques sont concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif (Büchi, Rotavapor R-114) sous vide jusqu'à un volume de 5 mL environ. La concentration se poursuit jusqu'à obtention d'un extrait sec sous flux d'azote (qualité 5.0, Linde gaz). Enfin, cet extrait est repris dans 500 µL d'hexane préalablement distillé.

✍ *Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques*

Les extraits concentrés obtenus sont passés sur une colonne de chromatographie d'adsorption (colonne de verre de 6 mm de diamètre et de 30 cm de long remplie avec 2 g de silice (70-230 mesh, Merck) préalablement conditionnée à 105 °C pendant 24 h, afin de séparer les composés aliphatiques des aromatiques. L'échantillon de 500 µL est déposé en tête de

colonne. Les hydrocarbures aliphatiques sont élués avec 6 mL d'hexane (F1) ; les hydrocarbures aromatiques, quant à eux, sont élués avec 6 mL d'un mélange hexane-dichlorométhane (80/20, v/v) (F2). Les fractions F1 et F2 obtenues sont alors concentrées sous flux d'azote qualité 5.0 (Linde gaz) jusqu'à un volume d'environ 500 µL.

✍ *Analyse en CG-SM*

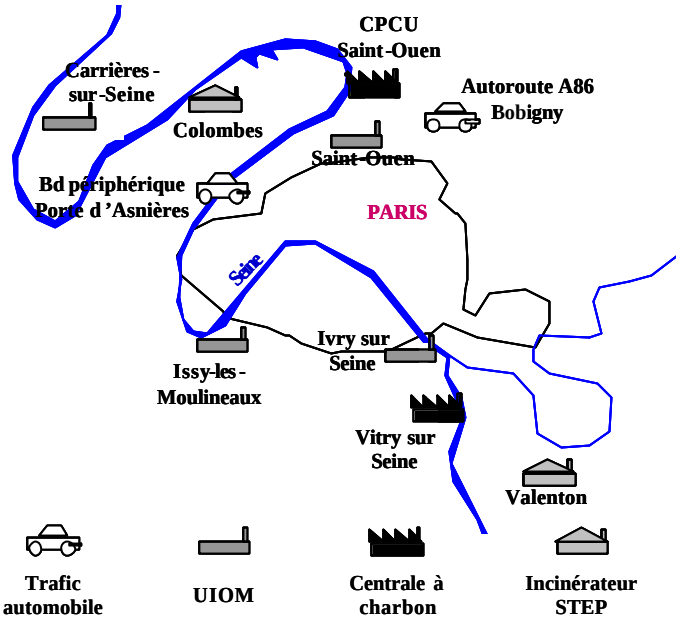
Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont injectés (1 µL) dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse CG-SM (Hewlett Packard, HP GCD 1800A). L'appareillage est assisté par le logiciel Chemstation (Hewlett Packard) qui permet d'intégrer la surface des pics du chromatogramme obtenu. Cette surface permet de déterminer la concentration de l'hydrocarbure en la comparant à celle du pic obtenu pour un composé deutérié de concentration connue.

II CARACTERISATION DES PRINCIPALES SOURCES EMETTRICES DE METAUX

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II décrivant l'état des connaissances sur les signatures des sources atmosphériques de polluants, les marqueurs organiques sont bien développés et servent déjà d'outils d'identification des origines. Par contre, concernant les éléments inorganiques, il existe des lacunes que nous allons chercher à combler durant ce travail en développant de nouveaux outils d'identification. Comme il existe une grande variété de sources d'émissions d'éléments inorganiques vers l'atmosphère (chapitre II, paragraphe I.3) nous nous sommes focalisés sur les principales en prenant en considération une source mobile (le trafic automobile) et trois sources fixes (usines d'incinération d'ordures ménagères, de boues de stations d'épuration et centrales thermiques à charbon), qui sont apparues comme prépondérantes parmi toutes les sources émettrices.

II.1 Les sites de prélèvement

Le trafic automobile, les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), les centrales à charbon (CTC) et les usines d'incinération des boues provenant des stations d'épuration (UISTEP) ont été choisis afin de constituer un premier ensemble d'échantillons. Ces quatre types de sources ont été choisis dans la région Ile de France, principalement à proximité de Paris (Figure 17).



UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Incinérateur STEP = usine d'incinérateur de boues de stations d'épuration.

Figure 17. Sites de collecte des sources d'émission atmosphérique d'éléments inorganiques en région parisienne.

Deux tunnels ont été choisis afin d'échantillonner les aérosols émis par le trafic automobile, sur l'autoroute A86, à Bobigny (Seine Saint Denis, 93) et sur le Boulevard périphérique au niveau de la porte d'Asnières (Seine, 75). Quatre UIOM ont été choisies, à Carrière sur Seine (Yvelines, 78), Saint Ouen (Seine Saint Denis, 93), Issy-les-Moulineaux (Haut de Seine, 92) et Ivry sur Seine (Val de Marne, 94) afin de tenir compte des hétérogénéités potentielles de ce type de sources. Les centrales à charbon choisies se trouvent à Saint Ouen (Seine Saint Denis, 93) et à Vitry sur Seine (Val de Marne, 94). Et enfin, les deux UISTEP choisies sont situées à Colombes (Haut de Seine, 92) et à Valenton (Val de Marne, 94). Il existe probablement de nombreuses autres sources non prises en compte dans cette étude, comme par exemple les industries des métaux non ferreux ou encore le chauffage urbain mais la collecte de leurs émissions ne nous a pas été possible du fait de leur grande dissémination dans la région parisienne.

II.2 Caractérisation des émissions du trafic automobile

II.2.1 Les différents sites de prélèvement

Afin d'identifier les éléments inorganiques émis par le trafic automobile, il est nécessaire de s'affranchir des autres apports atmosphériques. Ainsi, les prélèvements de particules ont été effectués dans deux tunnels à circulation dense. En effet, les échantillons obtenus par ce type de site sont apparus comme représentatifs des émissions dues au trafic routier (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001). Le premier tunnel, situé sur l'autoroute A86, au nord-est de Paris (? 10 km) à Bobigny, a une longueur de 700 m et le second, situé sur le Boulevard périphérique au niveau de la porte d'Asnières, au nord ouest de la ville de Paris, a une longueur de 500 m. L'asphalte constitue le revêtement de la route dans les deux cas. Le tunnel de Bobigny possède un unique axe composé de trois voies de circulation (sud/nord), totalement fermé alors que celui du Boulevard périphérique est composé de deux axes de trois voies chacun et reliés l'un à l'autre par une passerelle d'entretien (Figure 18).

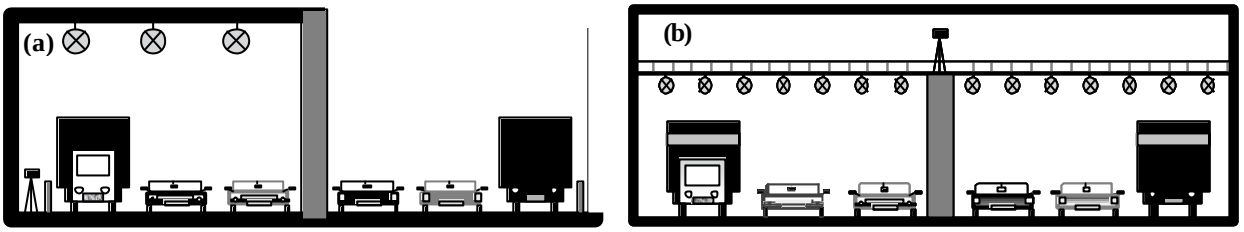


Figure 18. Profil des tunnels de (a) Bobigny et (b) du Boulevard périphérique

Dans les deux cas, un système de ventilation est en place, se déclenchant en fonction de la concentration de CO_2. Ce système provoque un flux d'air qui expulse les particules et les gaz du tunnel. C'est pourquoi il est nécessaire de placer les préleveurs loin de l'entrée des tunnels afin de limiter les apports extérieurs. Ainsi, dans le tunnel de Bobigny, le préleveur était situé à 100 m de la sortie, près de la bande d'arrêt d'urgence au niveau de la voie de circulation. Dans celui du Boulevard périphérique, l'appareil était situé à 250 m de la sortie sur la passerelle, entre les deux axes de circulation, à 5 m au dessus du niveau de la voie. Ces tunnels possèdent tous deux des flux de véhicules importants, respectivement 60 000 et 1 200 000 véhicules par jour pour Bobigny et le Boulevard périphérique. Dans le premier cas, un taux de 15 % de poids lourds est identifié alors que ce type de véhicule n'est pas décompté dans le second.

II.2.2 Système de prélèvement

Les particules émises par le trafic automobile sont récoltées à l'aide d'un préleveur d'air haut débit (Andersen GT2200 Tripod Hi-Vol) sur un filtre en fibre de quartz (PALLFLEX, 20x25 cm) durant une période totale de 11 heures (Figure 19).

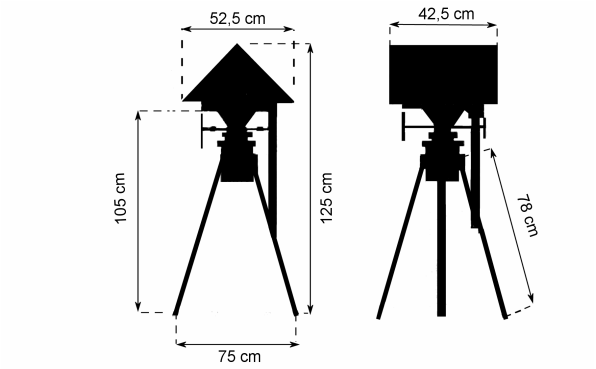


Figure 19. Schéma du préleveur d'aérosols (GT2200 Tripod Hi-Vol).

Le choix de ce matériel filtrant nous a contraint à négliger certains éléments comme le Si mais après une recherche bibliographique (Goupil et Alary, 1999), il est apparu que ce matériel était le meilleur moyen de collecter des quantités relativement élevées (> 100 mg) de particules, quantité nécessaire à notre protocole de minéralisation. Néanmoins, des filtres propres ont également été minéralisés afin d'évaluer leur contribution aux quantités d'éléments inorganiques déterminées. Le préleveur a ainsi fonctionné durant les deux périodes de forte circulation de la journée, à savoir entre 6h00 et 11h00 et entre 15h30 et 21h30 à un débit de pompage de 40 $m^3.h^{-1}$. Ces campagnes de collecte, menées durant deux périodes de 10 et 7 jours respectivement du 7 au 16 février 2003 (Bobigny) et du 29 avril au 06 mai 2003 (Périphérique), nous ont permis de recueillir les masses nécessaires à l'analyse des éléments inorganiques suivant notre protocole analytique.

II.3 Caractérisation des émissions des sources fixes

La stratégie d'échantillonnage idéale serait de collecter directement les émissions des trois types de sources considérés (les usines d'incinération d'ordures ménagères et de boues de stations d'épuration et les centrales thermiques à charbon) en sortie de cheminée. Cependant, pour des raisons d'autorisation, de sécurité et de difficultés techniques, nous n'avons pas pu procéder à la collecte des particules émises mais à celle des cendres volantes récupérées au niveau des dépoussiéreurs, en amont des émissions atmosphériques. La Figure 20 présente le principe de ce procédé.

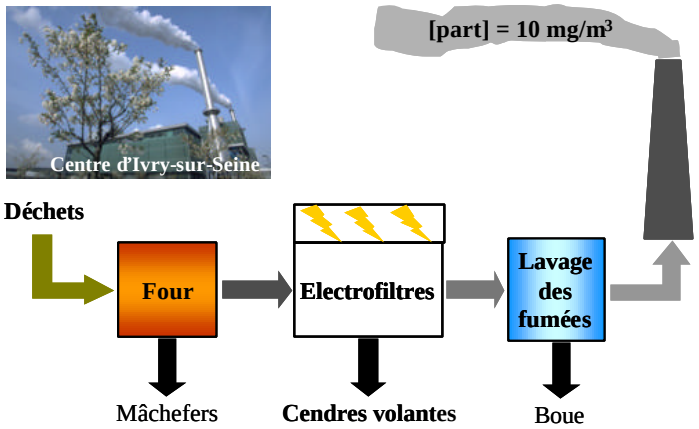


Figure 20. Procédé de fonctionnement des sources fixes de particules atmosphériques, cas de l'usine d'incinération d'Ivry-sur-Seine.

Avant d'être rejetées dans l'atmosphère, les fumées subissent une filtration électrostatique. Cette action permet la récupération de 99 % des particules sous forme de cendres volantes. Ainsi, étant donné que notre travail ne concerne aucunement la quantification des émissions mais la composition de celles-ci, nous avons supposé que les cendres recueillies sous les dépoussiéreurs avaient la même distribution, et donc la même signature que les particules émises dans l'atmosphère. Cette hypothèse sera bien évidemment vérifiée. Nous avons donc collecté les cendres volantes générées par ces sources à différentes périodes. Le Tableau 24 résume l'ensemble des échantillons obtenus des sources fixes et diffuses.

Tableau 24. Description de l'ensemble des échantillons d'aérosols collectés à partir des sources fixes et diffuses.

Sources	Types d'échantillon	Origine	Nombre	Réplicats d'analyse
Trafic urbain	Particules sur filtres	Tunnel A86 Bobigny	10	1
		Tunnel périphérique	7	1
UIOM	Cendres	Syctom - Ivry sur Seine	3	4
		Syctom - Saint Ouen	3	4
		Syctom - Issy les Moulineaux	2	4
		SITRU - Carrières sur Seine	2	4
		SITRU - Carrières sur Seine	2	4
Centrales thermiques	Charbon colombien/polonais	C.P.C.U - Saint Ouen	2	5
	Charbon colombien	CTC - Vitry-sur-Seine	3	1
	Charbon colombien/polonais	CTC - Vitry-sur-Seine	4	3
	Charbon d'Afrique du Sud	CTC - Vitry-sur-Seine	2	2
UISTEP	Cendres	SIAAP de Colombes	5	4
		SIAAP de Valenton	3	4
Terre	Versailles	Prélèvement en surface	4	1
	Chatou		3	1
	Coulommiers		3	1

Nombre = nombre d'échantillons obtenus ; CPCU = Compagnie Parisienne du Chauffage Urbain ; UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; CTC = centrale thermique à charbon ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; SIAAP = syndicat interdépartemental d'assainissement de l'agglomération parisienne.

Pour chaque échantillon nous avons procédé à un certain nombre de réplicats d'analyse afin de prendre en considération leur hétérogénéité. De plus, afin d'évaluer les apports terrigènes, nous avons prélevé, sur les sites qui le permettaient (Versailles, Chatou, Coulommiers), des échantillons de sol afin de déterminer leur composition et de prendre en compte cet apport dans nos outils d'identification.

II.4 Procédure analytique

Le protocole de préparation du matériel de collecte, à savoir son lavage et son stockage, est strictement identique à celui utilisé pour la collecte des retombées atmosphériques d'éléments inorganiques. Seul le traitement des échantillons est différent. Avant d'être analysés en ICP-AES, les échantillons sont minéralisés. Durant notre travail, nous avons appliqué un protocole utilisant un mélange d'acides fluorhydrique, perchlorique et nitrique (Suprapur, Merck). Cette méthode de minéralisation, validée par Garnaud (1999), est basé sur les normes AFNOR NF X 31-147 et NF X 31-151. Il s'agit d'une minéralisation des argiles et des silicates permettant d'extraire la totalité des éléments inorganiques, ce qui convient aux particules urbaines (Garnaud, 1999). Dans un bécher en téflon de 100 ml, les étapes suivantes sont réalisées sur des échantillons secs (0,1 à 1 g) :

- ✍ ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique 40 % (Suprapur, Merck) et 2 mL d'acide perchlorique 70 % (Suprapur, Merck) ;
- ✍ chauffer sur banc à sable (110°C) pendant 6 h ;
- ✍ ajouter 2 mL d'acide perchlorique 70 % et chauffer jusqu'à siccité ;
- ✍ ajouter 10 mL d'acide nitrique 1 M et réchauffer 20 mn ;
- ✍ laisser refroidir et transvaser la solution dans un tube à centrifuger en polyéthylène ;
- ✍ rincer le bécher avec 20 mL d'acide nitrique 1M ;
- ✍ centrifuger l'ensemble à 3 000 g à 4°C pendant 20 mn.

La solution ainsi obtenue est transvasée dans un flacon en polyéthylène de 100 mL préalablement pesé afin de déterminer la quantité finale de minéralisat qui sera analysée. Ce flacon est ensuite conservé à 4 °C jusqu'à l'analyse. L'analyse est effectuée avec un

spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) Varian Vista MPX axial fonctionnant en mode simultané avec les paramètres d'analyses décrits dans le Tableau 25.

Tableau 25. Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané Varian Vista MPX.

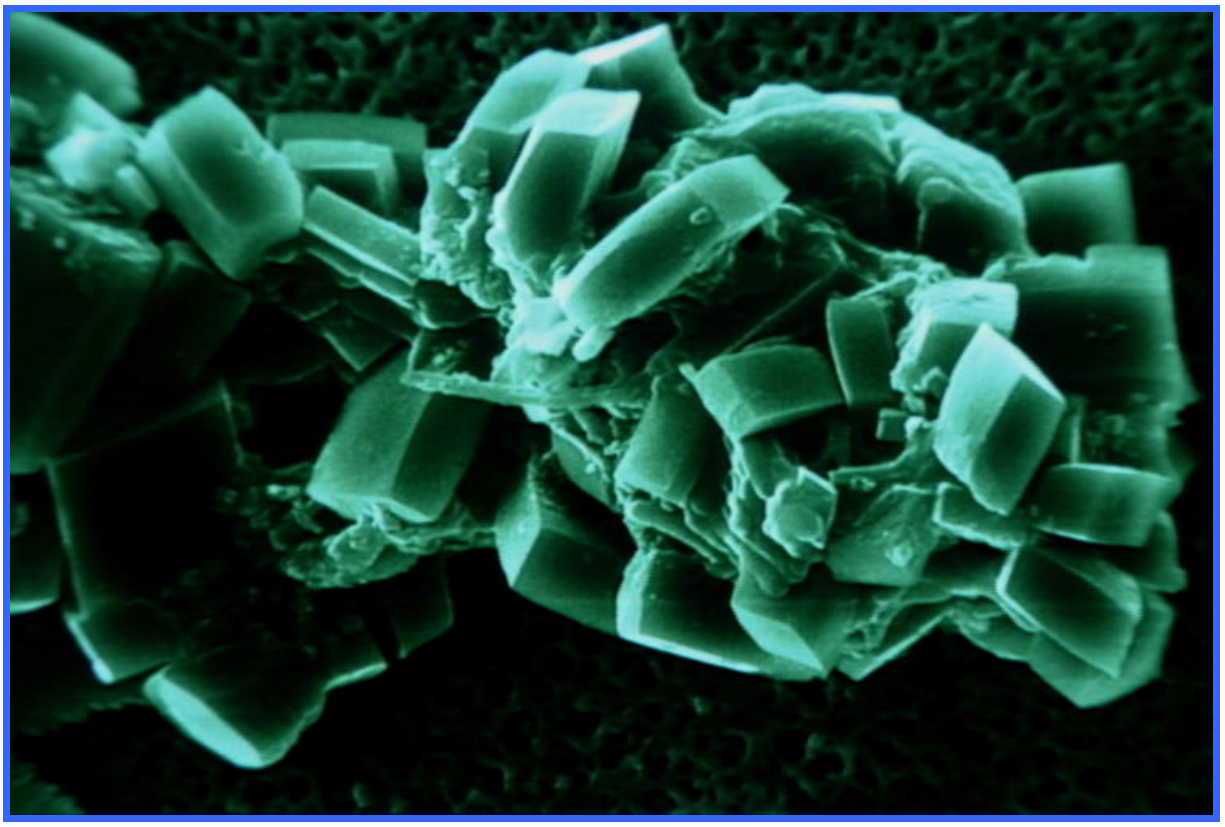
Paramètres	**Caractéristiques**
Puissance du plasma	1200 W
Pression du nébuliseur	220 kPa
Flux du plasma	15 $L.min^{-1}$
Flux du gaz auxiliaire	1,5 $L.min^{-1}$
Vitesse de la pompe (débit de l'échantillon)	1,5 $mL.min^{-1}$
Temps d'intégration	10 s
Nombre de mesure par échantillon	3
Mode de mesure	surface

III CONCLUSION

Les techniques décrites dans ce chapitre ont été sélectionnées afin de nous permettre d'apporter des informations sur les variations des flux de retombées atmosphériques de métaux et d'hydrocarbures, tant temporelles que spatiales,. Grâce à nos différents dispositifs, nous pouvons estimer les effets du changement des périodes d'échantillonnage (7 et 28 jours) et du matériel (polyéthylène ou téflon). L'utilité du rinçage des parois des entonnoirs pourra également être évaluée en fonction de ces deux paramètres.

L'estimation des flux de métaux, au travers de 6 sites de collecte, et des hydrocarbures, au travers de 3 sites, sur des périodes longues (respectivement 18 et 11 mois) nous permettra d'identifier d'éventuelles variations saisonnières de ces polluants et d'évaluer les quantités de déposition annuelle en milieux urbains et semi-urbains. Nous pourrons ainsi, par extrapolation, obtenir les flux de déposition sur la région Ile-de-France et sur le bassin de la Seine. De plus, l'étude des particules issues des principales sources émettrices devrait nous donner les moyens de concevoir des outils d'aide à l'identification de l'origine des polluants minéraux.

CHAPITRE IV : VALIDATION DES METHODES ET DES RESULTATS



CNRS Photothèque - MARCANT B. - Agglomérat de cristaux d'oxalate de calcium monohydraté.

« Il y a trois sortes de mensonges : les mensonges, les sacrés mensonges et les statistiques. »

- Mark Twain -

Les objectifs de ce chapitre sont de vérifier la pertinence des méthodes utilisées, la justesse des résultats et les incertitudes qui leurs sont liées, mais également de comparer les éventuelles différences générées sur les flux de retombées atmosphériques totales par le changement de protocole d'échantillonnage. Pour atteindre ces objectifs, ce chapitre est scindé en trois parties, les deux premières décrivant les résultats de retombées atmosphériques et la troisième traitant des résultats des sources émettrices.

Ainsi, la première partie traite de la validation de la collecte et de l'analyse des échantillons de retombées atmosphériques en comparant, d'une part, les quantités d'eau collectées par chacun des collecteurs aux données de pluviométrie « réelles » (Météo France) et d'autre part, en étudiant la justesse des résultats obtenus lors de leur analyse et les incertitudes de calcul.

La deuxième partie présente les résultats de comparaison des différentes méthodes utilisées lors de la collecte des retombées totales.

La troisième partie traite de la représentativité des protocoles d'échantillonnage des particules des sources émettrices ainsi que la justesse des procédures de minéralisation et d'analyse de ces dernières. Ce chapitre ne présente que les résultats concernant les métaux, les résultats concernant les hydrocarbures ont été regroupés dans un article soumis pour publication dans la revue «*The Science of the Total Environment* » et sont présentés dans le chapitre V.

I COLLECTE ET ANALYSE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES

La validation des résultats de retombées atmosphériques comprend d'une part la pertinence de la collecte de ce type d'échantillon et d'autre part, l'estimation des erreurs analytiques. Le premier point nécessite principalement une comparaison des hauteurs d'eau collectées aux données de pluviométrie de Météo France. Le second point nécessite l'analyse de blancs de laboratoire, de blancs de terrain et d'échantillons certifiés afin de connaître la justesse et la précision des résultats analytiques.

I.1 Les hauteurs d'eau collectées

Afin de vérifier l'efficacité de la collecte des retombées atmosphériques, nous avons comparé les quantités d'eau collectées par nos collecteurs à celles déterminées par Météo France. Cette comparaison a été effectuée en considérant les collecteurs de retombées totales et de retombées humides. Dans un second temps, nous avons également comparé les quantités d'eau collectées entre les différents collecteurs. L'objectif de cette partie est de connaître les écarts éventuels engendrés par l'évaporation des échantillons ou par la géométrie des collecteurs.

I.1.1 Comparaison de la pluviométrie réelle avec les quantités d'eau collectée

Nous avons comparé les quantités d'eau prélevées par nos différents collecteurs durant chacune des périodes d'échantillonnage et sur chaque site de collecte avec les données de pluviométrie de Météo France. La Figure 21 présente l'ensemble des sites de mesure des hauteurs de précipitation de Météo France que nous avons utilisés ainsi que l'emplacement des sites de collecte des retombées atmosphériques.

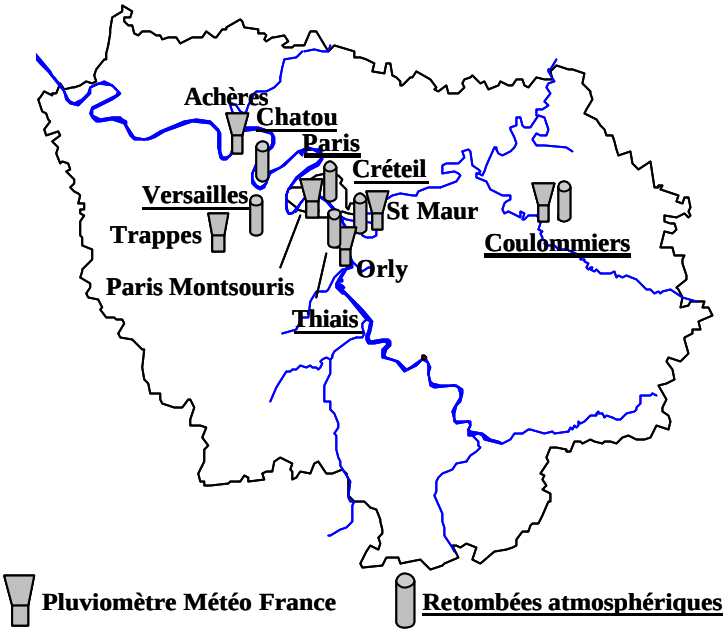


Figure 21. Sites de mesure de pluviométrie de Météo France en Ile de France et sites de collectes des retombées atmosphériques.

Les hauteurs de précipitations, obtenues avec les collecteurs de chaque site, ont été comparées avec celles des stations météorologiques les plus proches. Ainsi, nous avons comparé les informations obtenues par la station de Trappes avec celles de Versailles, d'Achères avec celles de Chatou, de Paris Montsouris avec celles du 4ème arrondissement de Paris, de Saint Maur avec celles de Créteil et d'Orly avec celles de Thiais. Dans le cas du site de Coulommiers, le collecteur de précipitations de Météo France et nos collecteurs de retombées atmosphériques étaient sur le même site. Dans les stations Météo France, les hauteurs d'eau sont mesurées grâce à des pluviomètres placés à une hauteur de 1,25 m, d'une surface ouverte de 0,1 m² et munis d'augets basculants. La mesure de la hauteur de précipitation se fait à l'aide du nombre de basculement d'augets (basculement tous les 0,2 mm d'eau précipitée).

Pour mémoire, sur l'ensemble des sites de collectes des retombées atmosphériques, nous avons disposé 9 collecteurs de retombées atmosphériques totales (6 mensuels et 3 hebdomadaires) composés d'entonnoirs de 12 cm de diamètre. Comme illustré sur la figure 4 du chapitre III, un capillaire en téflon relie l'entonnoir et le fond du flacon de collecte : ce dispositif est destiné à limiter l'amplitude de l'évaporation pendant les périodes de temps sec, en particulier en été ou le tube en PVC capte le rayonnement solaire et peut échauffer l'échantillon contenu dans la bouteille. De plus, nous disposons également, sur le site de Créteil, d'un collecteur de retombées humides (hebdomadaire) Eigenbrodt avec un entonnoir de 25 cm de diamètre dont le haut est en forme de cylindre sur une hauteur de 10 cm et d'un collecteur de retombées sèches et humides (hebdomadaire) MTX dont le réceptacle de collecte des retombées humides est un cylindre d'un diamètre de 28 cm et d'une hauteur de 40 cm. La mesure de la hauteur d'eau dans ces différents collecteurs se fait par la détermination du volume d'eau collecté à la fin de chaque période d'échantillonnage en tenant compte des 50 mL d'eau acidifiée ajoutés au début de chaque période de collecte.

✍ *Collecteurs des retombées totales mensuelles*

La Figure 22 présente la relation entre les hauteurs d'eau (mm) collectées par nos collecteurs mensuels de retombées totales et les données de précipitations de Météo France agrégées durant les mêmes périodes. Lors de la construction des droites de régression, nous avons imposé une valeur nulle à l'ordonnée à l'origine.

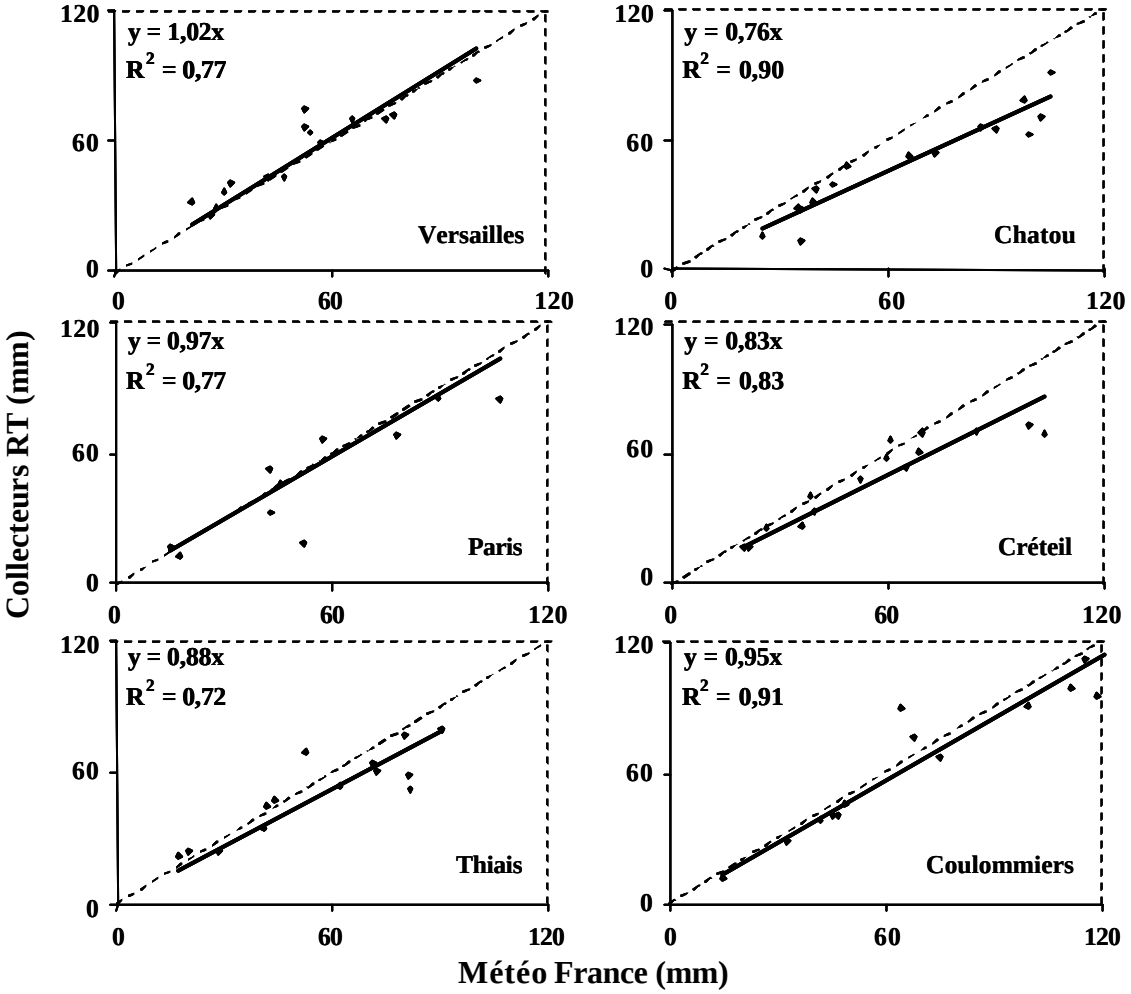


Figure 22. Relations entre les quantités d'eau collectées (mm) par les différents collecteurs mensuels de retombées atmosphériques totales (Collecteurs RT) et les données de Météo France pour chaque site.

Ainsi, quel que soit le site de prélèvement, les coefficients de détermination forts (compris entre 0,72 à Thiais et 0,91 à Coulommiers) traduisent une concordance significative (? =0,01) entre les séries de données. Cependant, considérant les pentes des droites de corrélation, les quantités de précipitation collectées par nos collecteurs de retombées totales sont globalement plus faibles que les quantités de précipitations déterminées par Météo France. A l'exception des sites de Versailles et de Paris pour lesquels les deux quantités comparées apparaissent comme équivalentes (pentes respectivement de 1,02 et 0,97), les pentes calculées sont comprises entre 0,76 et 0,95. Les quantités de précipitation déterminées par nos collecteurs présentent donc des valeurs plus faibles de l'ordre de 5 à 25 %.

✍ *Collecteurs de retombées totales hebdomadaires*

Afin de vérifier si l'évaporation est la cause de cette différence, nous avons comparé les quantités d'eau collectées par nos collecteurs hebdomadaires de retombées atmosphériques totales aux données de pluviométrie de Météo France à Versailles, Créteil et Coulommiers (Figure 23). Les périodes de collecte étant plus courtes (7 jours), les phénomènes d'évaporation devraient présenter une amplitude absolue plus faible mais une amplitude relative similaire.

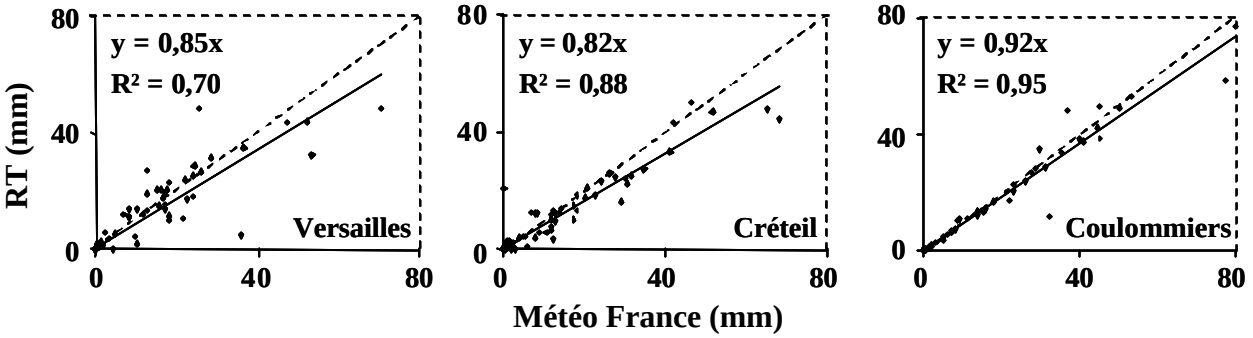


Figure 23. Relations entre les quantités d'eau collectées (mm) par les différents collecteurs hebdomadaires de retombées totales (RT) et les données de Météo France pour chaque site.

Quel que soit le site, les corrélations sont significatives (? =0,01) avec des coefficients de détermination compris entre 0,70 et 0,95. Les pentes des droites de régression, quant à elles, présentent des valeurs de 0,85 ; 0,82 et 0,92 respectivement pour les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers. Ainsi, de même que dans le cas des collecteurs mensuels, les quantités collectées par nos collecteurs hebdomadaires présentent des différences de 10 à 20 % inférieures aux données de pluviométrie de Météo France. Il apparaît, au regard de ces résultats, que les quantités collectées par nos collecteurs de retombées totales soient affectées du même biais relatif, quelle que soit la durée de collecte. Nous confirmerons ce résultat au paragraphe suivant en comparant les deux quantités collectées.

✍ *Collecteur de retombées humides hebdomadaires*

Durant ce travail, nous avions également mis en place des collecteurs de retombées humides sur le site de Créteil. La Figure 24 présente la projection des quantités collectées par les deux collecteurs de retombées humides (Eigenbrodt et MTX) en fonction des données de pluviométrie du site de Créteil.

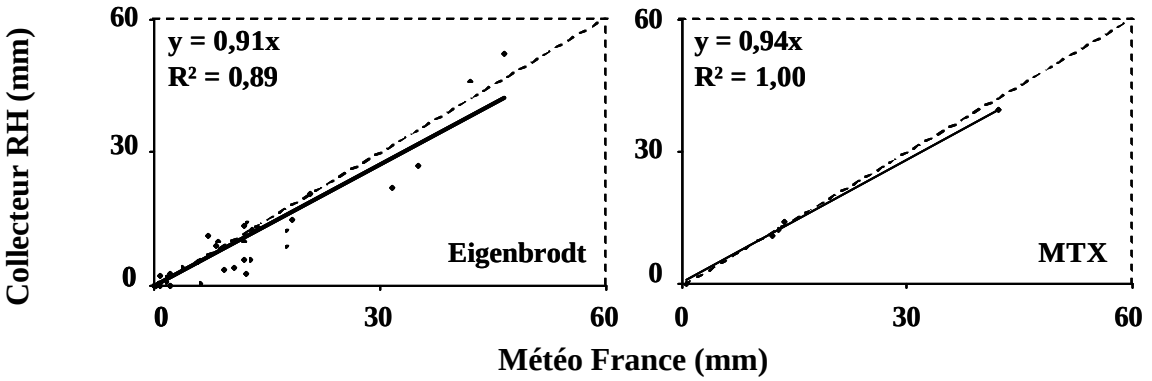


Figure 24. Relations entre les quantités d'eau collectées (mm) par les2 collecteurs hebdomadaires de retombées atmosphériques humides (Collecteur RH Eigenbrodt et MTX) et les données de Météo France pour le site de Créteil.

Lors de cette étude, le collecteur permettant l'évaluation distincte des retombées humides et sèches (MTX), utilisé dans le but de comparer les différentes méthodes d'évaluation de ce type de retombées, est tombé en panne, ne nous permettant d'effectuer que 5 relevés hebdomadaires. Toutefois, comme ce collecteur nous a servi par ailleurs durant le travail de validation, nous avons tenu à présenter les quelques résultats obtenus concernant la comparaison des quantités d'eau collectées. Ainsi, considérant les deux modèles de collecteurs de retombées humides (Eigenbrodt et MTX), les corrélations obtenues entre les quantités d'eau collectées et la pluviométrie sont significatives (? =0,01). Les pentes obtenues montrent ainsi des quantités de 10 et 5 % inférieures respectivement pour le Eigenbrodt et le MTX par rapport à la pluviométrie.

Globalement, les biais systématiques dans les quantités d'eau de pluie collectées atteint de 5 à 25 % suivant les collecteurs et les sites, par comparaison aux données de pluviométrie, a principalement deux causes possibles. La première est l'évaporation des échantillons de pluie lors des périodes de collectes. Néanmoins, l'utilisation de capillaire en téflon devrait limiter cet effet. La seconde est la différence de géométrie des différents préleveurs qui peut induire des artefacts dans le prélèvement de la pluie (Garnaud, 1999 ; Golomb *et al.*, 1997).

I.1.2 Comparaison entre les différents collecteurs

Afin de confirmer la faible influence de l'évaporation et, celle plus conséquente de la géométrie, sur les collectes de retombées atmosphériques, nous avons comparé premièrement les hauteurs d'eau collectées par les collecteurs mensuels et hebdomadaires, qui ont la même géométrie, et, deuxièmement, les hauteurs d'eau collectées par les trois différents collecteurs hebdomadaires de retombées atmosphériques (un collecteur de retombées totales et deux collecteurs de précipitations : Eigenbrodt et MTX).

✍ *Collecteurs de retombées totales mensuelles et hebdomadaires*

La Figure 25 présente les quantités d'eau mensuelles collectées par les collecteurs mensuels de retombées totales en fonction des collectes hebdomadaires sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers.

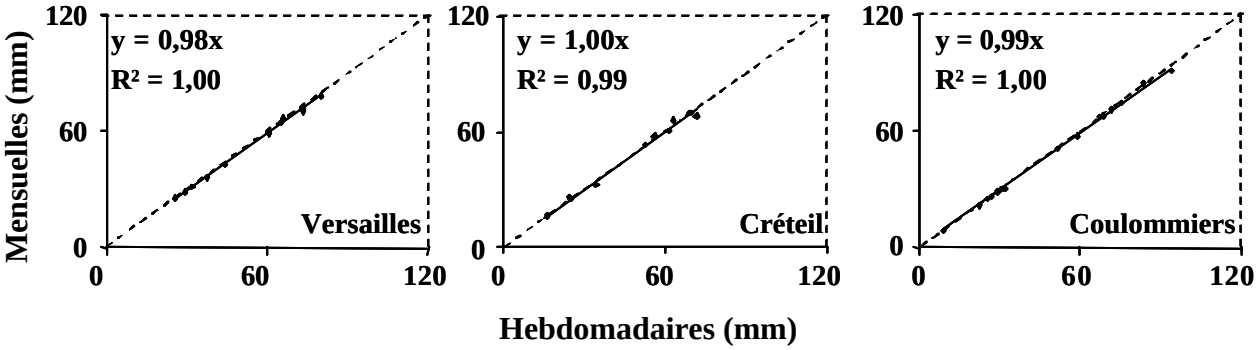


Figure 25. Relations entre les hauteurs d'eau collectées (mm) par les collecteurs hebdomadaires et mensuels à Versailles, Créteil et Coulommiers.

Lors de la construction de ces droites, nous avons écarté 2 points correspondant à des périodes de collecte supérieures à 30 jours. Ainsi, les comparaisons des périodes du 26 novembre 2001 au 21 janvier 2002 et du 5 juillet au 30 août 2002 n'ont pas été prises en compte. Les résultats obtenus pour ces 2 périodes ont présenté des hauteurs de collecte plus élevées lors de l'intégration des collectes hebdomadaires par rapport aux collectes mensuelles. Toutefois, pour toutes les autres périodes, la relation entre les hauteurs d'eau collectées apparaît

comme significativement linéaire pour l'ensemble des trois sites avec des coefficients de détermination de 1,00 ; 0,99 et 1,00 respectivement à Versailles, Créteil et Coulommiers. Les pentes obtenues présentent des valeurs égales à 1 quel que soit le site. Cette comparaison montre que les vitesses d'évaporation sont identiques entre 7 et 28 jours.

✍ *Comparaison des collecteurs de retombées humides et totales*

Afin de connaître l'influence de la géométrie des collecteurs, nous avons également comparé les hauteurs d'eau collectées par nos différents collecteurs hebdomadaires sur le site de Créteil. La Figure 26 présente la comparaison des hauteurs d'eau hebdomadaires collectées par les collecteurs de retombées humides (Eigenbrodt et MTX) et celles collectées par le collecteur de retombées atmosphériques totales (RT). Chacun de ces trois collecteurs présente une géométrie de collecte différente sous forme d'un entonnoir cylindrique de 12 cm de diamètre (collecteur RT), d'un réceptacle cylindrique de 28 cm de diamètre et d'une hauteur de 40 cm (collecteur MTX) et enfin d'un entonnoir cylindrique de 25 cm de diamètre (collecteur Eigenbrodt).

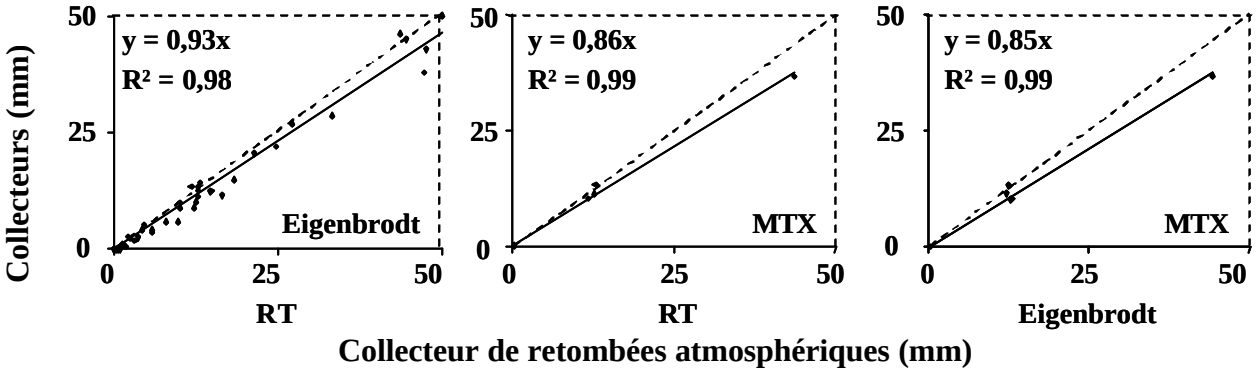


Figure 26. Relations entre les quantités d'eau collectées de façon hebdomadaire (mm) par les collecteurs de retombées atmosphériques humides (Eigenbrodt et MTX) et le collecteur de retombées totales (RT) et entre les deux collecteurs de retombées humides à Créteil.

De même que précédemment, les corrélations obtenues apparaissent comme significatives (? = 0,01) étant données les valeurs des coefficients de détermination de 0,98 ; 0,99 et 0,99 respectivement pour les comparaisons entre les collecteurs Eigenbrodt et RT, MTX et RT et MTX et Eigenbrodt. Néanmoins, les pentes des droites de régression montrent des écarts de hauteurs d'eau collectées entre ces différents collecteurs. Ainsi, le collecteur de retombées humides Eigenbrodt présente des quantités collectées de l'ordre de 7 % inférieures à celles du collecteur de retombées totales. Le collecteur MTX, quant à lui, présente des quantités inférieures de 15 % par rapport aux deux autres collecteurs. Ces écarts, évalués sur les mêmes sites indiquent des différences de hauteurs d'eau collectées principalement dues à la géométrie des collecteurs. Cet écart d'amplitude, double dans le cas du MTX pourrait également être imputé à l'évaporation puisque le cylindre de collecte du MTX, présente une plus grande surface d'évaporation et que le couvercle qui recouvre ce collecteur ne ferme pas de façon hermétique.

I.1.3 Conclusion

L'évaluation des quantités d'eau collectées par nos différents collecteurs a montré des valeurs de l'ordre de 5 à 25 % inférieures à la pluviométrie déterminée par Météo France. Cette différence est apparue comme fonction de la géométrie des collecteurs et des phénomènes d'évaporation à partir d'échantillons non isolés thermiquement.

I.2 Validation analytique

Cette seconde partie de la validation concerne les résultats d'analyse des échantillons de retombées atmosphériques. Afin d'en vérifier la justesse, nous avons basé notre procédure de validation sur le calcul de deux valeurs caractéristiques qui sont la limite de détection et l'erreur d'analyse. La limite de détection a été évaluée tant sur le plan analytique que sur celui des méthodes de traitement des échantillons. Cette étape nous a ainsi permis de constater les éléments pour lesquels d'éventuelles sources de contamination étaient présentes lors du traitement ou de l'analyse des échantillons. La seconde étape a nécessité l'utilisation d'échantillons de concentrations connues et certifiées. Les résultats obtenus après leur analyse, comparés aux concentrations réelles, nous ont permis de calculer des erreurs analytiques. Ces étapes ont été effectuées lors de l'utilisation de chacun des deux appareils de mesure utilisés dans la détermination des quantités de retombées atmosphériques, à savoir, l'ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000) et le spectromètre de fluorescence X (Philips PW 2404).

I.2.1 ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000

✍ *Limites de détection*

Les limites de détection ont été évaluées tant au niveau de l'analyse qu'à celui de la collecte des retombées atmosphériques. Dans les deux cas, cette limite de détection (LD) est calculée à partir de répétitions d'analyses de blancs de laboratoire. Les valeurs de LD sont alors obtenues par l'équation :

$$LD = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} + 3\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n}} \qquad (1)$$

où LD représente la limite de détection, x_i les mesures des échantillons de blanc d'analyse et n le nombre de répétitions. Le choix du blanc d'analyse est assujetti au résultat escompté, à savoir la détermination des limites de détection analytique ou méthodique. En effet, l'utilisation d'eau acidifiée à pH 1 comme blanc permet l'obtention de limites de détection analytiques (LDA) alors que l'utilisation de blancs de terrain permet l'obtention des limites de détection de la méthode (LDM). Ces blancs de terrain sont constitués par des solutions acidifiées (50 mL) à pH 1 introduites au départ dans les flacons de collecte des retombées atmosphériques. Ces solutions suivent le même cheminement que les échantillons de retombées atmosphériques, c'est à dire que les flacons qui les contiennent sont menés sur les sites de collecte, mis en place dans le collecteur et ramenés au laboratoire, sans toutefois passer une période de 7 ou 28 jours sur le terrain. Ainsi, ces échantillons de blancs de terrain prennent en compte l'ensemble des biais potentiels introduits durant tout le traitement et l'analyse des échantillons de retombées atmosphériques, comprenant la collecte, la filtration, le stockage et l'analyse. Les résultats obtenus durant ces deux étapes nous permettent de connaître les limites de détection de notre méthode de traitement et d'analyse des métaux. Afin de vérifier si ces LDM étaient suffisamment basses pour mener à bien notre étude, nous les avons comparés avec les valeurs des premiers et derniers déciles des concentrations obtenues dans les échantillons hebdomadaires collectés sur le site de Coulommiers. En effet, comme nous le présenterons dans le chapitre V, les flux déterminés sur ce site sont apparus comme les plus faibles de la région Ile-de-France. Les résultats obtenus ont été scindés en deux catégories. Le Tableau 26 présente les LDA et les LDM d'une première catégorie d'éléments avec les valeurs des premiers et derniers déciles des concentrations des échantillons du site de Coulommiers.

Tableau 26. Limites de détection analytique (LDA) et limites de détection méthodique (LDM) (µg.L^{-1}) calculées et valeurs des premiers, cinquièmes et derniers déciles des concentrations obtenues dans les échantillons hebdomadaires de retombées atmosphériques totales sur le site de Coulommiers pour les métaux les plus concentrés (n = 60).

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn
LDA	0,21	0,15	0,53	0,12	0,75	1,94	0,98	0,22
LDM	0,67	0,19	4,46	0,24	0,91	2,24	1,29	0,22
D10	3,75	0,30	67,87	0,40	4,76	15,66	13,17	0,32
D50	17,80	1,24	312,08	1,72	20,60	88,63	65,51	1,79
D90	58,78	4,83	1542,97	8,91	82,72	1589,39	268,84	8,68
	Na	**Ni**	**P**	**Pb**	**S**	**Si**	**Sr**	**Zn**
LDA	3,17	0,06	0,84	0,05	16,32	1,10	0,05	0,61
LDM	18,39	0,13	1,37	0,09	32,64	3,37	0,04	1,17
D10	62,33	0,14	9,07	0,13	40,86	10,94	0,27	4,22
D50	286,87	0,67	29,32	1,19	262,84	62,30	1,23	11,44
D90	1096,99	3,06	280,97	3,23	829,79	278,96	4,77	45,34

Pour ces 16 éléments, les valeurs des LDA et LDM sont toujours inférieures aux premiers déciles des concentrations des échantillons de retombées atmosphériques. Ainsi, concernant ces éléments, la méthode analytique semble bien adaptée pour la quantification des flux. Le Tableau 27 groupe les valeurs de LDA et LDM des éléments de la seconde catégorie ainsi que les premiers et derniers déciles des concentrations des échantillons de retombées atmosphériques obtenues à Coulommiers.

Tableau 27. Limites de détection analytique (LDA) et limites de détection méthodique (LDM) (µg.L^{-1}) calculées et valeurs des premiers, cinquièmes et derniers déciles des concentrations obtenues dans les échantillons hebdomadaires de retombées atmosphériques totales sur le site de Coulommiers pour les métaux faiblement concentrés (n = 60).

	Ag	Cd	Co	Cr	Li	Rb	Sb	Sn	Ti	V	Zr
LDA	0,028	0,033	0,034	0,014	0,042	0,142	0,359	0,234	0,031	0,052	0,465
LDM	0,027	0,053	0,033	0,017	0,057	0,289	0,377	0,369	0,054	0,093	0,558
D10	-0,025	-0,015	-0,014	0,010	0,003	-0,119	-0,239	-0,072	0,045	0,080	-0,115
D50	0,048	0,025	0,063	0,183	0,027	1,197	0,281	0,313	0,404	0,362	0,124
D90	0,150	0,119	0,332	1,068	0,121	4,841	0,895	1,231	1,531	1,175	1,534

Contrairement au premier groupe, les premiers déciles des concentrations de ces 11 éléments sont proches des limites analytiques et méthodiques de quantification. Dans le cas du cadmium, antimoine, étain et zirconium, ce sont jusqu'à 50 % des valeurs qui sont inférieurs aux LDM calculées. Pour l'ensemble du travail de traitement des données, les valeurs obtenues ont été conservées même quand celles-ci étaient inférieures à ces limites. Les flux déterminés pour ces éléments ne seront donc pas considérés comme des valeurs exactes mais comme des approximations. Dans le cas des quatre éléments Cd, Sb, Sn et Zr, nous avons calculé un intervalle de flux nous permettant de limiter l'approximation des résultats lors du calcul des flux annuels. Le calcul des flux annuels s'opère en sommant les flux obtenus durant chaque période de collecte. Ainsi, pour déterminer les bornes de l'intervalle, nous avons sommé les flux avec comme bornes :

- ✍ inférieure : la valeur nulle est substituée à chaque valeur de concentration inférieure à la limite de détection ;
- ✍ supérieure : la valeur de la limite de détection est substituée à chaque valeur de concentration inférieure à celle-ci.

Les intervalles définis par ces bornes sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Bornes inférieure (B.I.) et supérieure (B.S.) de l'intervalle de flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de Cd, Sb, Sn et Zr défini pour chaque site de collecte.

	Cd		Sb		Sn		Zr	
	B.I.	**B.S.**	**B.I.**	**B.S.**	**B.I.**	**B.S.**	**B.I.**	**B.S.**
Versailles	17	49	261	432	318	492	46	458
Chatou	39	60	269	430	287	443	35	437
Paris	63	77	860	932	456	580	490	821
Créteil	65	76	719	783	426	561	219	556
Thiais	40	62	365	515	407	521	249	595
Coulommiers	25	54	145	329	158	359	72	461

Dans le reste du mémoire, nous utiliserons les flux obtenus à partir des résultats analytiques pour des raisons de clarté. Cependant, nous noterons que les valeurs de flux sont des approximations contenues dans ces intervalles.

✍ *Justesse des mesures*

Afin de vérifier la justesse des résultats analytiques, nous avons utilisé quatre échantillons de référence. Ces échantillons dissous, dont les concentrations en éléments métalliques sont certifiées par différents organismes sont les suivants :

- ✍ l'échantillon NIST 1643c : « Trace elements in water », US Department of Commerce, National institute of Standards and Technology, Gaythersburg MD 20899, USA ;
- ✍ l'échantillon NIST 1643d : « Trace elements in water », US Department of Commerce, National institute of Standards and Technology, Gaythersburg MD 20899, USA ;
- ✍ l'échantillon SPS - SW1 : « Surface Water Batch 105 », Spectrapure Standards, Promochem, Molshelm, France ;
- ✍ l'échantillon SPS - SW2 : « Surface Water Batch 103 », Spectrapure Standards, Promochem, Molshelm, France.

Ces échantillons ont été choisis de façon à refléter les niveaux de concentration observés dans les échantillons de retombées atmosphériques, de plus, la nature de leur matrice diffère peu de celle de nos échantillons. Ainsi, lors de chaque série d'analyse, ces échantillons ont servis à vérifier la qualité des gammes d'étalonnage. Le Tableau 29 présente les valeurs moyennes d'analyses de ces échantillons (n = 20), leurs valeurs certifiées et les erreurs relatives (%). Afin de comparer la moyenne des valeurs mesurées aux valeurs certifiées, nous avons calculé l'intervalle de confiance des moyennes, à un degré de confiance de 95 %. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$IC_x \ ? \ \frac{t?}{\sqrt{n}} \qquad (2)$$

IC_x représente l'intervalle de confiance de la valeur moyenne des résultats d'analyses ($\bar{x}$), ? l'écart type et n le nombre d'analyses. La valeur de t du test de Student au degré de liberté 19 (égal à n-1) est 1,96 au degré de confiance de 95 % (Skoog *et al.*, 1997). Ainsi, par cette voie statistique, nous avons comparé la différence $\bar{x} ? x_r$, (x_r étant la valeur de référence) causée par une ou des erreurs analytiques. Lorsque cette différence est inférieure l'intervalle de confiance, c'est-à-dire lorsque les valeurs certifiées étaient contenues dans l'intervalle de confiance calculé pour chacune des moyennes, nous avons considéré qu'il n'apparaissait pas d'erreur systématique significative lors de l'analyse, sans pour autant démontrer qu'il n'en existait aucune. Lorsque cette différence était supérieure, nous avons admis que cette différence était réelle et qu'il existait une erreur systématique statistiquement significative.

Suivant cette démarche, seules les analyses de Co et de Ni conduisent à des résultats pour les quatre échantillons certifiés utilisés, ne montrant aucun biais analytique significatif. Ce résultat peut être étendu au Sb pour lequel nous n'avions qu'un seul point de comparaison. Le Cd, Cu et Mn présentent des différences non significatives dans la majorité des cas (3 sur 4) et lorsqu'elles apparaissent comme significative, elles n'excèdent pas 6,6 % d'écart relatif. De même, lorsque 2 ou même 3 de ces comparaisons sont significativement différentes, comme c'est le cas de la majorité des éléments (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Pb, Rb, Sr, V et Zn), celles-ci n'excèdent pas 7 % à l'exception du K pour lequel la différence atteint 10 %. Enfin, quatre éléments s'écartent des autres éléments. En effet, pour l'Ag, Li, Mg et Na, les comparaisons présentent des différences significatives de l'ordre de 7 et 9 % respectivement pour Ag et Li, atteignant 14 et 19 % respectivement pour Mg et Na. Ainsi, globalement, les résultats montrent des biais analytiques inférieurs à 10 % pour l'ensemble des éléments, ces biais augmentant lorsque les ordres de grandeur mesurés sont élevés. En tenant compte de notre intérêt principal pour les éléments traces métalliques, notre méthode analytique apparaît comme satisfaisante pour la quantification des éléments inorganiques dans les échantillons de retombées atmosphériques.

Tableau 29. Ecarts relatifs (%) entre les moyennes (± intervalle de confiance, ? = 0,05) des concentrations mesurées (n=20) et les valeurs certifiées des échantillons de référence (µg.L^{-1}).

		Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr
	Valeurs analysées	0,28 ± 0,02	242,49 ± 2,51	249 ± 4	9 950,26 ± 26,77	2,51 ± 0,06	10,00 ± 0,04	10,68 ± 0,45
SPS SW2 103	Valeurs certifiées	-	244	250	10 000	2,5	10	9,99
	Ecart (%)	-	-0,6	-0,5	-0,5	0,6	0,0	6,9
	Moyennes analysées	0,06 ± 0,01	50,66 ± 0,47	51,04 ± 0,62	2 009,50 ± 25,35	0,52 ± 0,01	2,05 ± 0,09	2,04 ± 0,14
SPS SW1 105	Valeurs certifiées	-	50	50	2000	0,5	2	2
	Ecart (%)	-	1,3	2,1	0,5	3,6	2,5	2,2
	Moyennes analysées	1,38 ± 0,02	125,13 ± 0,69	527,50 ± 11,27	2 778 ± 163	6,51 ± 0,13	24,99 ± 0,37	18,06 ± 0,33
1643 d	Valeurs certifiées	1,27	127,6	506,5	-	6,47	25	18,53
	Ecart (%)	7,9	-1,9	4,1	-	0,6	0,0	-2,5
	Moyennes analysées	2,04 ± 0,07	112,47 ± 1,16	50,65 ± 1,54	36 006± 42	12,08 ± 0,17	23,66 ± 0,21	20,28 ± 0,42
1643 c	Valeurs certifiées	2,21	114,6	49,6	36800	12,2	23,5	19
	Ecart (%)	-7,5	-1,9	2,1	-2,2	-0,9	0,7	6,7
		Cu	**Fe**	**K**	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**
	Moyennes analysées	99,03 ± 3,53	107,07 ± 5,59	1 061,04 ± 35,77	0,06 ± 0,02	2 055,24 ± 19,38	50,84 ± 2,04	25 636 ± 447
SPS SW2 103	Valeurs certifiées	100	100	1000	-	2000	50	-
	Ecart (%)	-1,0	7,1	6,1	-	2,8	1,7	-
	Moyennes analysées	21,32 ± 0,87	20,44 ± 0,44	201 ± 5	1,93 ± 0,02	458 ± 22	9,90 ± 0,34	2 770 ± 147
SPS SW1 105	Valeurs certifiées	20	20	200	-	400	10	-
	Ecart (%)	6,6	2,2	0,6	-	14,5	-1,0	-
	Moyennes analysées	20,63 ± 0,49	94,90 ± 1,08	2 454,39 ± 10,20	90,42 ± 6,85	7 367 ± 238	37,94 ± 0,59	23 439 ± 321
1643 d	Valeurs certifiées	20,5	91,2	2356	-	7 989	37,66	22 070
	Ecart (%)	0,6	4,1	4,2	-	-7,8	0,7	6,2
	Moyennes analysées	22,43 ± 0,44	109,09 ± 2,67	2 055,16 ± 49,74	18,05 ± 0,51	9 556 ± 14	36,48 ± 0,48	14 576 ± 284
1643 c	Valeurs certifiées	22,3	106,9	2300	16,5	9450	35,1	12190
	Ecart (%)	0,6	2,0	-10,6	9,4	1,1	3,9	19,6
		Ni	**Pb**	**Rb**	**Sb**	**Sr**	**V**	**Zn**
	Moyennes analysées	50,66 ± 0,77	25,06 ± 0,29	0,63 ± 0,04	0,76 ± 0,03	248,04 ± 1,41	52,21 ± 0,90	102,20 ± 2,14
SPS SW2 103	Valeurs certifiées	49,9	24,8	-	-	250	50	100
	Ecart (%)	1,5	1,1	-	-	-0,8	4,4	2,2
	Moyennes analysées	10,06 ± 0,12	5,11 ± 0,07	0,32 ± 0,03	0,43 ± 0,04	50,21 ± 0,73	10,02 ± 0,05	20,11 ± 0,11
SPS SW1 105	Valeurs certifiées	10	5	-	-	50	10	20
	Ecart (%)	0,6	2,2	-	-	0,4	0,2	0,6
	Moyennes analysées	58,41 ± 0,47	19,15 ± 0,29	13,46 ± 0,24	53,87 ± 0,39	297,85 ± 1,54	35,49 ± 0,70	71,72 ± 1,18
1643 d	Valeurs certifiées	58,1	18,15	13	54,1	294,8	35,1	72,48
	Ecart (%)	0,5	5,5	3,6	-0,4	1,0	1,1	-1,0
	Moyennes analysées	59,71 ± 0,89	37,42 ± 0,79	11,37 ± 0,17	28,79 ± 0,56	26,23 ± 0,91	254,24 ± 2,27	9,54 ± 0,13
1643 c	Valeurs certifiées	60,6	35,3	11,4	-	25,1	249	9,1
	Ecart (%)	-1,5	6,0	-0,2	-	4,5	2,1	4,8

I.2.2 Spectromètre de fluorescence X Philips PW 2404

✍ *Limites de détection*

De la même manière que précédemment, nous avons évalué les caractéristiques analytiques de la méthode utilisée avec le spectromètre de fluorescence X qui a servi à l'analyse des métaux contenus dans la fraction insoluble des particules, recueillies par les filtres. Nous avons analysé des filtres après filtration d'une solution (50 mL) de blanc de laboratoire (eau acidifiée à 1 % avec HNO_3). Les 12 répétitions nous ont permis de calculer les limites de détection analytiques (LDA) suivant l'équation 1. Les limites de détection méthodiques (LDM) sont obtenues par analyse de filtres après filtration de 50 mL de solution de blanc de terrain (n=8). Le Tableau 30 présente les valeurs des LDA et LDM, ainsi que les premiers, cinquièmes et derniers déciles des teneurs mesurées sur les filtres obtenus après filtration des échantillons de retombées atmosphériques du site de Coulommiers.

Tableau 30. Limites de détection (LDA) et de quantification (LDM) (µg) obtenues avec l'appareil de fluorescence X et valeurs des premiers, cinquièmes et dernier déciles des quantités de matière obtenues dans lors de l'analyse de la fraction insoluble des échantillons hebdomadaires de retombées atmosphériques totales sur le site de Coulommiers (n = 35).

	Al	**Si**	**Fe**	**Pb**
LDA	0,24	0,22	0,83	0,18
LDM	0,27	0,24	0,82	0,19
D10	0,31	1,60	0,22	-
D50	3,99	12,34	1,70	-
D90	36,52	89,09	10,98	

Pour l'ensemble de ces éléments, les valeurs de LDA et LDM sont identiques, démontrant l'absence de contamination durant le traitement de nos échantillons. Dans le cas de l'Al et Si, les valeurs des concentrations mesurées pour les échantillons du site de Coulommiers apparaissent supérieures à ces limites. Par contre, dans le cas du Fe, certaines concentrations (de l'ordre de 30 % d'entre elles pour le site de Coulommiers) déterminées à Coulommiers sont inférieures à ces limites. Néanmoins, nous avons conservé les valeurs obtenues en considérant qu'elles représentaient des valeurs approximées et non exactes. Dans le cas du Pb, l'ensemble des concentrations mesurées est apparu inférieur à ces limites, ne nous permettant pas de les quantifier. Cependant, en considérant à chaque fois la valeur de la LDM comme quantité de plomb provenant de la fraction insoluble, nous avons calculé le rapport entre les apports des fractions acido-solubles et insolubles. Ces rapports, compris entre 7 et 11 montrent une décade de différence. Nous avons donc considéré que la part de cet élément contenue dans les particules filtrées était négligeable pour l'ensemble des filtres analysés.

✍ *Justesse des mesures*

Afin de vérifier la justesse des mesures du spectromètre, nous avons utilisé deux échantillons de référence de l'US Geological Survey (CO 80225, Denver, USA). Ces deux géostandards, composés d'éléments terrigènes, doivent être transformés en perles afin d'être analysés. Pour cela, ces échantillons subissent une calcination à 1000°C, permettant la formation d'oxydes. Ces oxydes sont ensuite dissous avec un mélange de tétraborate et de méthaborate de lithium (65-35) à 1000°C durant 30 mn avant d'être refroidis à l'aide d'une plaque de graphite afin d'obtenir des lentilles prêtes à l'analyse. Le Tableau 31 présente les valeurs moyennes des résultats d'analyse des deux séries de perles obtenues (n = 30), perles A2 et A3, comparées aux valeurs certifiées, avec représentation de l'intervalle de confiance (? = 0,05).

Tableau 31. Ecarts relatifs (%) entre les moyennes (± intervalle de confiance, ? = 0,05) des teneurs mesurées (n=30) et les valeurs certifiées des échantillons de référence (µg.g^{-1}).

		Al	Si	Fe	Pb
Perle A2	Valeurs analysées	228,6 ± 0,2	13,1 ± 0,031	50,2 ± 0,2	247,5 ± 0,5
	Valeurs certifiées	229,0	13,0	50,2	248,0
	Ecart (%)	-0,17	0,51	0,00	-0,22
Perle A3	Valeurs analysées	0,745 ± 0,006	156,9 ± 0,2	2393 ± 2	31349 ± 22
	Valeurs certifiées	0,700	157,0	2390,0	31350,0
	Ecart (%)	6,4	-0,1	0,1	0,0

Des biais analytiques apparaissent de façon significative pour l'ensemble des quatre éléments étudiés par rapport à l'un des échantillons certifiés. Néanmoins, les écarts calculés entre les valeurs moyennes des mesures et celles certifiées sont inférieurs à 6 %, quel que soit l'élément considéré, montrant que le biais analytique peut être négligé. Ce biais est même inférieur à 1 % si l'on excepte les résultats de l'Al mesurés dans les échantillons de perle A3.

I.2.3 Conclusion

Cette partie, portant sur la validation des protocoles de traitement et d'analyse des échantillons de retombées atmosphériques a montré la bonne adéquation entre les méthodes utilisées et les résultats escomptés.

Les limites de détection, tant analytiques que méthodiques, ont des valeurs seuil généralement inférieures à celles des concentrations obtenues sur le site le moins contaminé pour la plupart des éléments. Cette constatation, valable aussi bien pour l'analyse des échantillons liquides en ICP-AES que pour l'analyse des échantillons solides en fluorescence X, laisse cependant apparaître quelques exceptions. Ainsi, dans le premier cas, des éléments tels que Cd, Sb, Sn et Zr et le Fe dans le second cas présentent des ordres de grandeur, dans les échantillons, proches de ces seuils. Concernant les trois premiers éléments, étant donné le nombre important d'échantillons dans ce cas, nous avons calculé un intervalle permettant d'encadrer la valeur des flux de ces éléments. Par contre, dans le cas du Fe, les valeurs obtenues ont été conservées et les valeurs de flux seront considérées comme approximées.

L'étude de la justesse des résultats, au travers d'analyses d'échantillons certifiés en concentration ou en teneur en éléments inorganiques a montré des biais analytiques significatifs pour la majorité des éléments. Toutefois, les écarts relatifs calculés entre les valeurs mesurées et celles certifiées n'excèdent pas 7 % pour les éléments tels que Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Pb, Rb, Sr, V et Zn quelle que soit la technique analytique considérée. Néanmoins, il semblerait que lorsque les ordres de grandeur augmentent, les biais apparaissent de façon plus conséquente puisqu'ils atteignent respectivement 10, 14 et 19 % pour le K, Mg et Na.

I.3 Incertitudes sur l'estimation des flux

Afin d'affiner cette étude sur la justesse des résultats annoncés, nous avons estimé les incertitudes s'additionnant à ces écarts de mesures lors du calcul des flux de retombées atmosphériques. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les résultats de déposition des retombées atmosphériques du site de Coulommiers. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ce site présente les flux de retombées atmosphériques de métaux les plus faibles de la région, pour la majorité des éléments. Ainsi, les incertitudes relatives calculées pour les flux de ce site, extrapolées aux flux des autres sites, pourront être considérées comme des surestimations. Dans le but d'évaluer les incertitudes lors de l'estimation des flux annuels, nous

avons calculé une incertitude sur l'estimation des flux hebdomadaire (n = 60) en sommant les incertitudes relatives des différents paramètres pris en compte suivant l'équation :

$$\frac{?F}{F} ? \frac{?C}{C} ? \frac{?V}{V} ? \frac{?T}{T} ? 2 ? \frac{?S}{S}$$

ou F est l'erreur de flux hebdomadaire ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$), C la concentration de l'échantillon ($\mu g.L^{-1}$), V le volume collecté (L), T la durée de collecte et S la surface de l'entonnoir. Les incertitudes absolues des concentrations sont obtenues en considérant la dispersion des résultats des réplicats d'analyse. Celles des volumes, du temps et de la surface sont constants, respectivement évaluées à 10^{-3} L, 10^{-3} m et 0,5 jours. Les incertitudes annuelles sont donc calculées par la somme des incertitudes absolues des flux hebdomadaires. Le Tableau 32 regroupe l'ensemble des valeurs d'incertitudes relatives calculées lors de l'estimation des flux annuels de retombées atmosphériques du site de Coulommiers.

Tableau 32. Incertitudes relatives (%) calculées à partir de l'estimation des flux annuels de retombées atmosphériques des éléments sur le site de Coulommiers.

Ag	**Al***	**Ba**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***
15,0	6,2	1,6	1,2	10,5	7,0	2,7	2,7	4,5
K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Rb**
4,4	2,7	1,8	1,4	1,5	3,2	2,7	4,3	15,0
S	**Sb**	**Si***	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
3,8	26,6	10,8	10,3	1,5	1,6	7,4	1,7	17,3

* ces incertitudes concernent la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Les incertitudes relatives calculées lors de l'estimation des flux annuels sont comprises entre 1,2 et 26,6 % pour l'ensemble des éléments. Les éléments Ag, Cd, Rb, Sb, Si, Sn, et Zr ont des valeurs d'incertitudes supérieures à 10 % alors que les autres éléments ont des valeurs d'incertitudes relative inférieures à 7 %. Ces valeurs seront ainsi utilisées comme incertitudes maximales pour toutes les présentations et discussions des flux métalliques présentés dans le reste du mémoire.

I.4 Conclusion

Cette partie concernait la validation des méthodes de collecte des retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et des résultats de leur analyse. Les différents collecteurs de ce type de retombées ont montré des différences des quantités d'eau récupérées par rapport à la pluviométrie. Ces quantités sont inférieures de 5 à 25 % aux données Météo France suivant les collecteurs. Cette sous-estimation peut être probablement imputée aux effets combinés de la différence de géométrie de chacun des collecteurs et des phénomènes d'évaporation.

Les méthodes de traitement et d'analyse des échantillons obtenus par ces différents collecteurs ont montré des résultats satisfaisants. Ainsi, la justesse des résultats analytiques, évaluée avec des écarts de ± 7 % sauf pour K, Mg et Na pour lesquels l'écart est respectivement de 10, 14 et 19 %, dénote une bonne utilisation des méthodes analytiques. Les incertitudes engendrées par les différentes étapes de traitement et d'analyse des échantillons ont été évaluées inférieures à 26 % pour les éléments tels que Ag, Cd, Rb, Sb, Si, Sn, et Zr lors de l'estimation des flux annuels alors qu'elles sont inférieures à 7% pour les autres éléments. Cependant, il apparaît des problèmes lors du dosage des éléments cadmium, antimoines, étain et zirconium qui possèdent au moins 50 % de leurs valeurs sous les seuils de détection.

II INFLUENCES DES METHODES DE COLLECTES

Comme nous l'avons vu précédemment, il semble que le mode de collecte puisse influencer les flux de retombées atmosphériques de métaux. Afin de vérifier cette affirmation et d'estimer l'ordre de grandeur de ces différences, nous avons procédé en deux étapes. Premièrement, en collaboration avec Jean-Louis Colin du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA - UMR CNRS 7583), nous avons effectué une étude comparative de collecte des retombées atmosphériques totales afin d'évaluer la reproductibilité de ce type de collecte dans nos 2 laboratoires, en utilisant le même matériel. Cette première étape a été complétée par l'estimation des modes prépondérants de déposition de quelques éléments, nous incitant à ajouter une étape de rinçage des entonnoirs à la fin de la collecte.

Deuxièmement, durant une seconde campagne, nous avons pu comparer l'influence de la durée de la période de collecte sur les flux de déposition d'éléments inorganiques. Cette seconde campagne ayant été menée avec d'autres matériaux (Téflon à la place du polyéthylène), il nous a été possible de comparer l'influence de cette différence de matériau lors du rinçage des parois des entonnoirs.

II.1 Reproductibilité de la collecte des retombées atmosphériques totales

Cette collaboration entre notre laboratoire et le LISA a été menée sur deux sites distincts, un site urbain (Créteil - Université Paris XII, Val-de-Marne, 94) et un site rural (St Brisson - Parc Naturel Régional du Morvan, Nièvre, 58). Ces deux sites ont été équipés successivement (respectivement de novembre 1999 à avril 2000 et de mai à juillet 2000) par deux collecteurs de retombées totales (RT) et un collecteur de retombées humides et sèches (MTX), le LISA gérant un collecteur de RT et notre laboratoire gérant un collecteur de RT et le MTX. Nous avons ainsi comparé les flux de retombées atmosphériques de Cd, Cu et Pb, sur les deux types de sites, afin d'étudier la reproductibilité de ce type de collecte. Les informations apportées par le MTX nous ont permis d'estimer la part des retombées sèches dans les retombées totales, nous incitant à rincer les parois des entonnoirs à la fin des périodes de collecte des RT. La part apportée par cette action a ainsi été évaluée. L'ensemble des résultats de cette comparaison, documenté par des résultats de variation spatiale et temporelle des flux d'éléments métalliques, a fait l'objet d'une publication dans la revue « *The Science of the Total Environment* ».

The Science of the Total Environment *308 (2003) 247-254*

TRACE METAL DETERMINATION IN TOTAL ATMOSPHERIC DEPOSITION IN RURAL AND URBAN AREAS

Sam AZIMI[*,1], Alexandre LUDWIG[**], Daniel R. THEVENOT[*] and Jean-Louis COLIN[**]

* Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (CEREVE), UMR MENRT-MAP 99 022 101, Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

[**] Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

[1] Corresponding author: CEREVE, Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France. Tel: (33) 1 45 17 16 20; fax: (33) 1 45 17 16 27; e-mail: azimi@univ-paris12.fr

Abstract

The wet, dry and total atmospheric depositions of some metals (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Na, Pb, Zn) were sampled at two sites and atmospheric fallout fluxes were determined for these locations. This work, led by two different research groups, allowed to reach two main goals: to define a simple analytical procedure to secure accurate shipboard sampling and analysis of atmospheric deposition and to assess anthropogenic impacts of heavy metals to the environment. The first step about the validation step showed that the prevalent deposition type was dry deposition which represents 40, 60 and 80 % for Cd, Cu and Pb respectively. This prevalence of dry deposition in total atmospheric fallout supported the necessity of funnel wall rinsing which contains 30, 50 and 40 % of collected Cd, Cu and Pb, respectively. Moreover, the reproducibility of atmospheric deposition collection was determined. The second step was performed by comparing two sampling sites. A rural sampling site, situated in Morvan's regional park (250 km south east of Paris), was chosen for its isolation from any local and regional contamination sources. Fluxes obtained in this area were compared with those obtained at an urban site (Créteil, suburb of Paris) allowing comparison between urban and rural areas and demonstrating the impact of anthropogenic activities on atmospheric deposition of Cr, Cu and Pb.

Keywords: Trace elements, atmospheric fallout, sampling procedures, anthropogenic impacts

1 Introduction

Metal transfer through the atmosphere is a significant part of the biogeochemical cycle of these elements (Galloway et al., 1982). There are two processes which increase heavy metal concentrations in the atmosphere: natural and anthropogenic (D'Almeida et al., 1991). Natural sources are mainly composed of soil, sea water and volcanic dusts and gases. Anthropogenic emissions are issued from industrial gases and aerosols or fossil-fuel combustion (Pacyna,

1984). The incineration of urban waste water treatment sludge and of urban waste was identified as major atmospheric sources of trace metals (Sweet and Vermette, 1993; Sullivan and Woods, 2000). Metallic pollutants may be transported over long distances by very small particles (Koutrakis, 1984). These particles when aggregated or washed out by rain are called atmospheric deposition, respectively dry and wet. Dry deposition of particles occurs by direct impaction and gravitational settling on land or water surfaces. In wet deposition, aerosols and gases are dissolved or suspended in water droplets or ice crystals. Besides such long range transport processes, significant dry and wet depositions also occur locally, and atmospheric sources in urban area may play an important role in the metal contamination of dry and wet depositions (Person et al., 1993). Since heavy metals present high toxicity and high lability in atmospheric fallouts (Golomb et al., 1997), their monitoring is important both in urban and rural areas.

The main objective of this work was to validate a weekly collection procedure, both in urban and rural sites, focussing mostly on the determination of total atmospheric deposition. Therefore, during 8 weeks, atmospheric fallouts were collected weekly in a rural area in order to set up a sampling and analysis procedure for low concentration of heavy metals. Indeed, a literature survey (Church et al., 1984; Landing et al., 1998; Garnaud, 1999; Thoni et al., 1999) showed that the collection procedures used by different laboratories or institutions present significant differences. Besides the material, size and location of the collector itself, its management, i.e. the collection period, its replacement at the end of each period or the rinsing of aerosol particles adsorbed on the funnel wall are quite different. The study was completed by an urban collection period of 16 weeks allowing a comparison between urban and rural atmospheric depositions as well as a determination of temporal trends at the urban site. This work was performed within 2 research groups, the "Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement" (CEREVE) and the "Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques" (LISA), both situated within the Créteil University Campus.

2 Material and methods

2.1 Sampling sites

Two sampling sites were selected to assess the spatial heterogeneity of atmospheric depositions. During a first campaign, from November 1999 to April 2000, four collectors were placed on the roof of university Paris XII-Val de Marne (5 km south-east of Paris, Créteil, France, 20 m above ground level), within an urban area, at 200 m from a highway (A86) and 6 km from an urban waste incineration plant. During a second campaign, from May to July 2000, four other collectors were placed at Saint-Brisson (Morvan's natural park, 250 km south-east of Paris, France) within a rural area surrounded by forest and lakes, at 2 km from the closest village and 30 km from the closest town. A weekly sampling period was chosen for an accurate determination of sampling volume and of heavy metal concentration (Colin, 1997).

2.2 Total deposition collection

A simple system made with a high-density polyethylene (HDPE) bottle (l L) connected to a HDPE funnel was used for total deposition (TD) collection. The funnel cross sectional areas were 1135 cm² for CEREVE's and 1810 cm² for LISA's. All this equipment was placed inside a PVC pipe with PVC needles on top to prevent bird nesting (Figure 1a). Collector heights varied with site. At Créteil, the collecting funnel was placed at 1.5 m above the gravel covered university roof (20 m above the ground) and LISA's at 2 m above the same roof. At Saint Brisson, collection heights were 1.3 and 2 m, respectively, above the grass covered

ground. Comparison between the CEREVE and LISA collectors enabled the assessment of the influence of collection heights on atmospheric depositio n measurement.

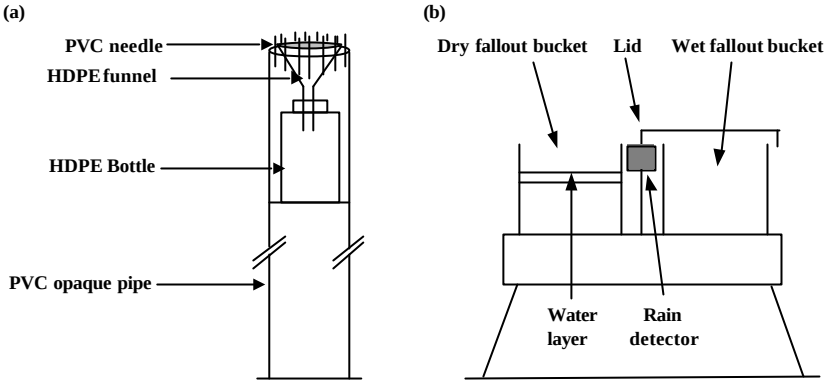


Figure 1. Atmospheric fallout collectors: (a) total atmospheric deposition collector and (b) separate wet and dry atmospheric deposition collector (ARS 1000, MTX Italia, Modane, Italy).

Moreover, the CEREVE TD collector was placed at the same height as the separate dry and wet deposition (DD and WD) collectors (ARS 1000) in order to allow an accurate comparison of TD and the sum DD+WD. Collection bottles were filled in advance with 20 mL of 10% nitric acid (Nitric acid 65 % Suprapur, Merck) in order to dissolve particulate matter and to avoid trace metal adsorption on bottle walls. When the rain volume was high, nitric acid was added, within the laboratory clean room, to obtain a final pH of 1. At the end of each collection period (7 days), the funnel was rinsed with 100 mL of a 10 % nitric acid solution (Nitric acid 65 % Suprapur, Merck) and the resulting solution was collected into a separate clean HDPE bottle.

2.3 Wet and dry depositions collection

Sampling of TD was supplemented with separate collection of dry and wet atmospheric depositions at each site, using an ARS 1000 equipment (MTX Italia SPA, Modane, Italy). Both types of samples were collected in polyethylene cylindrical vessels (29 cm inner diameter) covered with a single lid which automatically moves from one container to the other, according to a rain probe (Figure 1b). Wet deposition was collected in a 17 L vessel and transferred into smaller bottles (1 L) for easier transport to the laboratory. The vessel used for dry deposition was partially filled with purity water (18.2 M? Milli-Q water, Millipore S.A.) to a depth of 1 cm in order to avoid resuspension of collected particles. The evaporation of this water was compensated by an automatic pump triggered by an optical fibre sensor for water level. As it was done for TD collection funnel, DD and WD vessels were rinsed with 100 mL of a 10 % nitric acid solution and the resulting solution was collected in separate clean HDPE bottle. At the end of each collection period, all collection materials i.e for TD, DD and WD were replaced by clean ones.

2.4 Collector and vessel cleaning

For each laboratory this procedure was applied to all materials in contact with wet, dry or total atmospheric fallout samples i.e bottles, funnels, ARS vessels, caps and filtration units. The CEREVE procedure was: (1) washing with a sponge and dishwasher detergent, outside of the clean room, and rinsing with deionised water (Milli-Ro, Millipore S.A.); (2) introducing into the clean room and complete immersion into a 2 % Extran bath during 24 h; (3) rinsing

with ultra pure water and complete immersion in a 10 % nitric acid bath (Nitric Acid 68 % Normapur, Prolabo) during 24 h. The LISA procedure was: (1) washing with dishwasher detergent outside the clean room; (2) complete immersion during 24 h in a 2 % HCl bath (HCl 36 % Normapur, Merck), then rinsing the material with deionised water before introducing into the clean room (class 1000); (3) rinsing with ultra pure water in the clean room and complete immersion into a 2 % HCl bath for at least 4 days. The final step was similar in both laboratories: rinsing with ultra pure water and drying before sealing into double plastic bags. All procedures in the clean rooms were performed under class 10 or 100 laminar hoods. Membranes used for sample filtration (Sartorius, cellulose nitrate, 0.45 µm porosity) were treated in the clean room before any use: (1) immersion into a 5 % nitric acid solution during 24 h; (2) rinsing with ultra pure water and storing in a ultra pure water bath.

2.5 Trace metal analysis

After samples were brought back to the laboratory and nitric acid was added (when necessary), samples were kept in a dark room at 5°C during seven days in order to dissolve most of particles. Then, samples were filtered under a class 100 laminar hood with 0.45 µm porosity filters. The 60 mL sub-samples obtained were kept at 5°C until their analysis. The analytical technique used by CEREVE was a Graphic Furnace Atomic Absorption Spectrometer (GF-AAS Perkin Elmer 1100 B) with Argon flow (Linde, N56) and deuterium lamp for non specific absorption correction (matrix effect). For cadmium determination, ammonium di-hydrogeno-phosphate ($NH_4H_2PO_4$ Merck, Suprapur) was added for matrix modification and prevention of cadmium loss by volatilisation. The analytical technique used by LISA was an ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000) equipped with an ultrasonic nebulisor.

3 Results and discussion

3.1 Validation procedures

3.1.1 Prevalent deposition mechanism

Atmospheric deposition of aerosols and gases occurs in two modes: wet and dry. To obtain total atmospheric loading, it is necessary to measure both wet and dry deposition (Golomb, 1997). The measurement of wet deposition is relatively straightforward; it involves the analysis of trace quantities of pollutants, often in concentrations of $\mu g.L^{-1}$, in aqueous solution. The measurement of dry deposition is more problematic. In direct measurement of dry deposition, an artificial surface is usually used that simulates the natural surface onto which dry deposition is occurring. In this work, for direct measurements of such depositions, a layer of ultra pure water in a bucket served as a surrogate water surface. A similar method of dry deposition onto a surrogate water surface was used by Golomb et al. (1997) and Morselli et al. (1999). Such a device clearly avoids possible resuspension of aerosols, which have reached this water surface. Nevertheless, in industrial or urban areas, DD was often sampled by immobilising aerosols deposited on a horizontal surface covered with an adhesive polymer named "DIEM small plate" (NF X 43-007-1973). Such adhesion is not complete and aerosols or their metal components may be washed out by rain and wind. The evaluation of this loss was done by the comparison of the DD collector and the rinsing step of the funnel walls which simulated a dry nature surface. In countries with temperate climate and limited precipitation, it is important to evaluate the relative importance of DD through aerosol settling and of WD through rain. Indeed, during wet weekly periods, with average daily rainfall amounts above 10 $mm.d^{-1}$, Cd, Cu and especially Pb are mainly deposited as DD (Figure 2): the mean relative importance of DD at the rural site reaches 40, 60 and 80 % for Cd, Cu and Pb respectively.

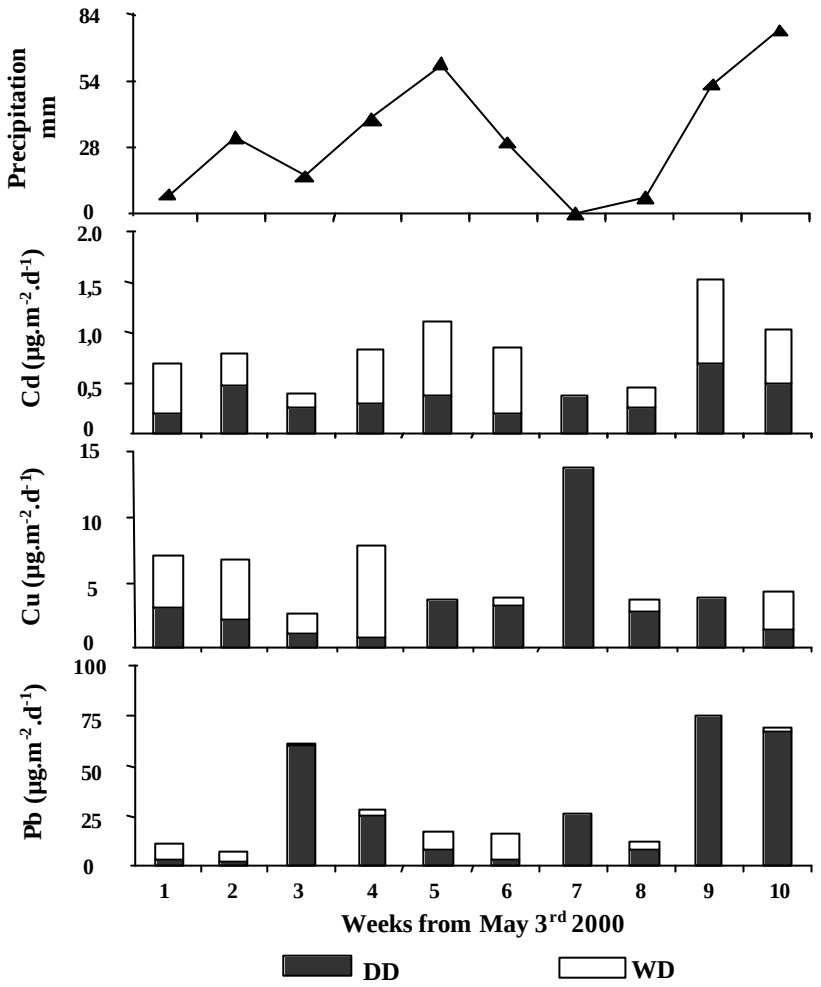


Figure 2. Week average of Morvan's daily flow of dry (DD) and wet (WD) atmospheric depositions ($\mu g.m^{-2}.d^{-1}$) for Cd, Cu and Pb as well as rainfall amount (mm) during each sampling period.

This prevalence of DD has also been observed at Créteil: the relative importance of DD reached 67, 73 and 76 % for Cd, Cu and Pb respectively. In central Paris (Garnaud, 1999), DD represented 77, 83 and 87 % of TD for Cd, Cu and Pb respectively. These results show the importance of DD relative to WD in both areas.

3.1.2 Rinsing step

The device used most frequently for collecting TD consists of a funnel connected to a receiving bottle (Figure 1a). When aerosols settle on the funnel wall, they easily adhere, adsorb and accumulate on its walls and are mostly transferred to the bottle during a rain event. An unknown and poorly controlled part of such aerosols accumulated on funnel walls may be resuspended during windy periods: this is not the case of aerosol trapped by the water layer of the DD collector. Thus, the sum of DD and WD metal fluxes, as determined by ARS 1000 equipment, is larger than the TD metal flux, during the same period: at the rural site, cumulated fluxes of DD+WD are 4 and 1.5 times higher than TD, for Pb and Cd respectively. In the urban area, the same comparison for Cd, Cu and Pb collected by ARS 1000 and TD collector shows no difference i.e (DD+WD)/TD ratio calculated for cumulated fluxes are 1.07, 1.11 and 0.94 for Cd, Cu and Pb, respectively. This difference between urban and rural areas is probably caused by the highest amount of metals adsorbed on the TD funnel walls in urban area. Indeed,

a thin black soot layer was deposited on the funnel walls at Créteil site. This latter, playing a role similar to the water layer in the DD collector may prevent particles deposited on funnel walls to be resuspended by wind. We have attempted to demonstrate this adsorption mechanism by rinsing the funnel at the end of each collection period and by determining heavy metals in the sample obtained during such acid rinsing step. Figure 3 demonstrates that, during the whole campaign performed at Créteil, the atmospheric metal fluxes calculated from samples obtained by acid rinsing of the funnel are significant, reaching a relative importance of 30, 50 and 40 % for Cd, Cu and Pb, respectively.

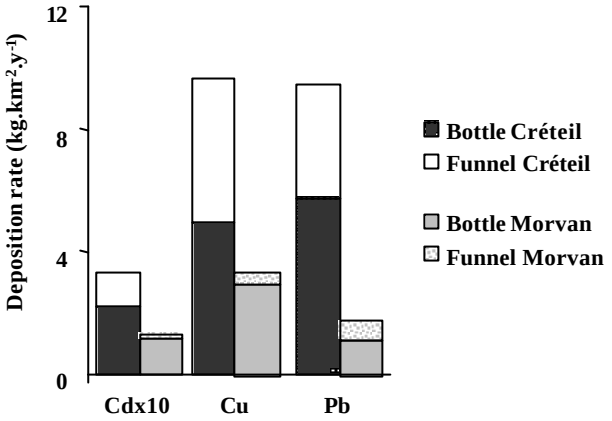


Figure 3. Comparison of Cd, Cu and Pb total deposition rate ($kg.m^{-2}.y^{-1}$) integrated over both campaigns performed at Créteil and Morvan sites (1999-2000): each deposition rate is the sum of the contribution of samples present in collecting bottles (bottom part) and obtained during acid rinsing of collecting funnels (top part).

In the rural area, the relative importance of the rinsing step is lower and reaches 14, 13 and 30 % for Cd, Cu and Pb, respectively. The lower importance of the rinsing step in rural area i.e. without an adhesive system (water or soot) demonstrates the possible aerosols ressuspension by wind. However, the acid rinsing procedure of funnels is probably far from being complete: this is especially clear in urban areas where black soot deposits have been often observed (Garnaud, 1999). Such black deposits are not totally released by acid rinsing and even after long immersion in detergent bath, it is often necessary to wipe them out with tissues. Although some procedures used by regional or international networks, monitoring total atmospheric deposits, neglect the amount of metals deposited on the funnels, we are convinced that, at the end of each sampling period, such funnels should be acid rinsed and replaced by clean ones.

3.1.3 Collection procedure reproducibility

A comparison was performed between our 2 research groups at both Créteil and Morvan sites. Each laboratory used its own clean room, reagents, material and analytical technique. The statistical one tailed T-test was used to compare the mean flux values obtained by each laboratory at each site. Results obtained both in rural and urban areas showed no significant difference between the two research groups for the 99% confidence level. Furthermore, if we exclude Zn flux in the rural site, we could observe a good agreement between values measured at each site with published data collected in similar land occupation sites (Tripathi et al., 1993; Vukmirovic et al., 1997; Hovmand and Kemp, 1998; Garnaud, 1999; Ridame et al., 1999). Indeed, our results are in the same order of magnitude than previous studies.

3.1.4 Validation of trace metal analysis

The validation procedure presents 3 steps using laboratory blanks (LB), field blanks (FB) and samples certified for trace metals.

LB were chosen as the rinsing solutions (10 % nitric acid) which were used for the rinsing step: the metal analysis was performed after the filtration of the solution through a 0.45 µm pore filter in our clean room. This procedure allows the assessment of possible contamination by sample handling within the clean room. The detection limit (DL) of both GF-AAS and ICP-AES (Desboeufs et al., 1999) has been calculated as 3 times the standard deviation of 10 laboratory blanks analysis.

FB were prepared to assess the material contamination during transport and installation on sites. Total deposition FB was prepared using 20 mL of 10 % nitric acid which had been transported to the sampling site, placed on the standing PVC pipe and brought back to the laboratory. Dry deposition FB was prepared as the water layer contained in the collecting vessel, transported back to the laboratory just after filling it on the site. Wet deposition FB was prepared using the rinsing solution which was poured into a clean sampling bucket, at the sampling site, and brought back to the laboratory. The Table 1 compares DL, LB and FB for each analytical technique (GF-AAS and ICP-AES), as well as 10th and 90th percentiles (d10 and d90) of metal concentrations determined at the Morvan site. 10th percentile was taken for comparison with DL and blanks in order to estimate the validity of each analytical method. DL obtained by both analytical techniques are below the d10 value for all heavy metals.

Table 1. Comparison of detection limits (DL), laboratory and field blank mean and standard deviation results obtained using GF-AAS and ICP-AES, and 10th (d10) and 90th (d90) percentiles of metal concentrations in TD samples collected at Morvan site (µg.L^{-1}).

	GF-AAS			**ICP-AES**			**TD at Morvan**	
	DL	**Lab blank (m ? ?) (n = 10)**	**Field blank (n = 1)**	**DL**	**Lab blank (m ? ?) (n = 4)**	**Field blank (m ? ?) (n = 4)**	**d10**	**d90**
Al				0.3	4.4 ? 2.8	3.2 ? 1.9	20	280
Cd	0.03	0.01 ? 0.01	0.04	0.05	0.23 ? 0.03	0.19 ? 0.09	0.17	0.58
Cr				0.07	0.56 ? 0.10	0.41 ? 0.23	0.45	1.0
Cu	0.09	0.01 ? 0.03	0.09	0.06	0.36 ? 0.04	0.41 ? 0.15	3.2	14.0
Fe				0.05	0.65 ? 1.20	2.81 ? 1.33	27	250
Na				0.5	1.12 ? 0.70	3.22 ? 1.58	34	230
Pb	0.30	0.17 ? 0.10	< DL	0.6	0.51 ? 0.19	0.62 ? 0.04	2.9	90.1
Zn				0.03	1.72 ? 3.39	2.26 ? 1.29	10	32

The comparison between LB and d10 shows that the material cleaning and sampling treatment procedure have no significant effect on heavy metals analysis except for Cr and Cd. For Cr, the LB levels are equivalent or higher than d10 and for Cd, the LB is higher than d10 only with ICP-AES. Moreover, comparison between FB and d10 showed that except for Cr and Cd, FB values obtained by ICP-AES are less than 20 % of d10. In the case of Cd, only the GF-AAS method gave FB values that were up to 20 % of sample d10. As a consequence, procedures have to be improved for decreasing Cr contamination in sample handling as well as Cd analyse by ICP-AES. The latter conclusion illustrates that GF-AAS is a more sensitive technique for Cd determination in atmospheric fallout.

The accuracy of the analytical results was verified using 3 samples certified in trace metals: (1) NIST 1643d: "Trace elements in water", U.S. Department of Commerce, National

Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20 899, USA; (2) SPS - SW1: "Surface Water (batch 105)", Spectra-Pure Standards, Promochem, Molshelm, France and (3) SLRS: "Saint-Laurent River Surface", Geological Survey Quality Assurance Branch, Canada. These certified samples were chosen because they had heavy metal concentrations similar to those found in atmospheric deposition (Table 2). These certified samples were introduced into each set of analysed samples.

Table 2. Samples certified concentration as well as 10th (d10) and 90th (d90) percentiles concentration values of metal in TD samples collected at Morvan site (µg.L^{-1}).

	SRM 1643d			SPS SW1			SLRS			TD at Morvan	
	C.V.	**M.V.**	**D**	**C.V.**	**M.V.**	**D**	**C.V.**	**M.V.**	**D**	**d10**	**d90**
Al	127	156.58	23%	50	51.09	2%	90.64	93.2	3%	20	280
Cd	6.47	**6.32**	-2%	0.5	**0.46**	-8%	0.028	0.03	7%	0.17	0.58
Cr	18.5	18.96	2%	2	2.29	15%	0.48	0.5	4%	0.45	1.0
Cu	20.5	**22.2**	8%	20	**20.2**	1%	2.76	2.9	5%	3.2	14.0
Fe	91	92.57	2%	20	20.94	5%	128	134	5%	27	250
Na	22.1	-	-	2000	1890	-5%	1862	1925	3%	34	230
Pb	18.15	**17.7**	-2%	5	**4.96**	-1%	0.13	0.2	54%	2.9	90.1
Zn	72.5	57.75	-20%	20	14.99	-25%	3.33	3.6	8%	10	32

C.V. are the certified values; M.V. are the measured values which were obtained by the median of 10 analysed samples; D is the deviation between certified and measured values. Values in bold were obtained by GF-AAS

For some elements (Cd, Cu, Fe and Na), deviation between measured and certified values are less than 10 %. In the Pb case, there is a relatively high deviation between certified and measured values (54 %) for low concentrated samples but this level is ten times lower than 90% of measured values in the rural area. For other elements (Al, Cr and Zn), the deviation is between 15 and 25 % but measured concentrations are included in the uncertainty interval given for the certified values. Therefore, analytical conditions are considered as validated for atmospheric trace metal analysis.

3.1.5 Flux assessment

The uncertainty of concentration measurement varies from method to method (i.e. ICP-AES and GF-AAS), and also from species to species. Generally, the concentration measurements of standard samples were within 10-20 % of the nominal values. However, in atmospheric deposition measurement the major source of uncertainty is not the concentration measurement, but in the method of collecting deposition samples (Golomb et al., 1997). For wet deposition, there may be some loss of the fine rain drops (or light snow flakes), especially under wind conditions. For dry deposition measurement, both the water layer method and the funnel method have major uncertainties that are difficult to quantify. Bucket and funnel walls present a significant aerodynamic interference to particle (and gaseous molecule) deposition. Particles, especially in the sub-micron to micron size range, are subject to Brownian, wind and turbulent eddy motion, and may be blown over and around the bucket or funnel walls rather than deposited into it. Once inside the funnel or bucket, the particles may adhere to the walls or deposit in the bottom of the collector. While we did rinse the collector walls with acid and analysed the rinse solution for metals, the deposition area was taken only as the top area of the collector.

3.2 Heavy metal impact

3.2.1 Comparison between urban and rural deposition fluxes

Total atmospheric deposition fluxes were compared using fluxes integrated over the whole campaigns conducted at our urban and rural sites (Figure 4).

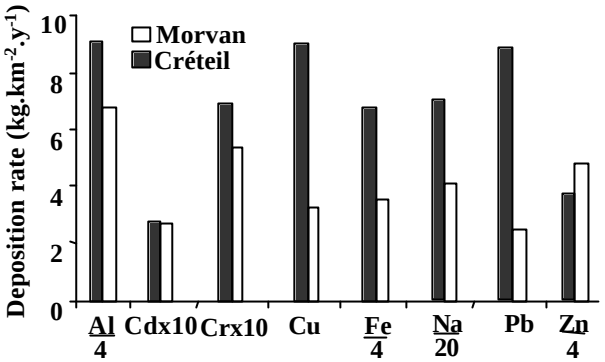


Figure 4. Comparison of urban (Créteil) and rural (Morvan) total atmospheric deposition rate ($kg.km^{-2}.y^{-1}$) integrated over both 1999-2000 campaigns.

The impact of human activities in Créteil area could be seen on several metals like Pb, Cu, Cd, Na, Al, Cr, and Fe. This influence was more obvious for Cu, Cd and Pb which have only anthropogenic sources, as opposed to four other metals, which also have many natural sources (Pacyna, 1984; Person et al., 1993; Sullivan and Woods, 2000). Total atmospheric Zn fluxes were surprisingly high at our rural site of the Morvan regional park. The high concentration of this element was probably induced by work done during our sampling period on building roof, which is made with Zn-covered metal sheets located 100 m from our collectors. Indeed, we have noticed that our TD determination for Zn in Morvan park is higher than previous works done in rural areas (Migon et al., 1997; Ridame et al., 1999) and lower than other results in urban areas (Tripathi et al., 1993; Vukmirovic et al., 1997). Such differences may be related to the presence of point sources which are clearly site specific.

3.2.2 Evolution of trace metal deposition fluxes

Determination of DD and WD fluxes was performed at the same Créteil site in 1994 using the same collecting equipment ARS 1000 (Garnaud, 1999). The Figure 5 shows the 5 year trend of Pb, Cu and Cd TD fluxes assessed by the sum of DD and WD: a decrease appears for all 3 heavy metals.

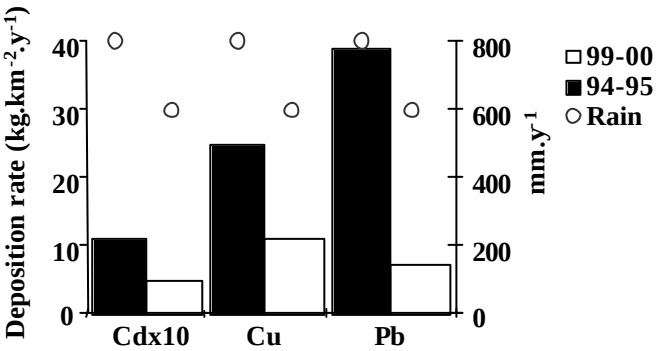


Figure 5. Comparison between total atmospheric annual deposition rate ($kg.km^{-2}.y^{-1}$) integrated during 5 month campaigns performed at Créteil in 1994-1995 and 1999-2000 winter

periods, using the sum of monitored DD and WD fluxes, and mean rainfall amount ($mm.y^{-1}$) during both sampling periods.

Indeed Pb, Cu and Cd fluxes drop by a factor of 5, 2 and 2 respectively. During both sampling periods registered rainfall amount was not very different i.e. 800 and 600 $mm.y^{-1}$ in 1994 and 1999 respectively: such a weak difference could not explain such a high TD decrease. Better treatment of smoke emissions by various waste or sludge incinerators or power plants is more likely to be responsible for such large improvements in air quality.

4 Conclusion

During 8 weeks, atmospheric fallouts were collected weekly in a rural area in order to set up a sampling and analysis procedure for low concentrated heavy metal samples. The study was completed by a 16 weeks urban collection period thus allowing a comparison between urban and rural atmospheric depositions as well as a determination of temporal trends at Créteil. A simple method of total atmospheric deposition collection using a HDPE funnel and bottle standing at 1.5 m above the ground within a PVC pipe was assessed. 20 mL nitric acid was placed into the bottle before sampling period in order to dissolve all collected particles. Nevertheless the funnel acid rinsing appeared to be an important step of the collection procedure. This step is clearly related to the importance of DD within TD, as evidenced both in rural and urban sites. The analytical techniques used (GF-AAS and ICP-OES) in this work allowed the determination of low concentration levels of some heavy metals like Al, Fe, Na, Pb, Cu and Zn. But for some other metals (Cd and Cr), an improvement has to be achieved in material cleaning and collection procedures to ensure the quality of their determination. Comparison of trace metal deposition fluxes determined separately at CEREVE and LISA, showed good agreement: this resulted in a well defined collection and analytical procedures, including thorough vessel cleaning and the use of clean rooms. An illustration of the impact of human activities on urban atmospheric fallout was evidenced by comparing Morvan and Créteil heavy metal TD: the most important differences in Pb and Cd were related to their emission by anthropogenic sources. Such urban impact was found to decrease very significantly between 1994 and 1999 for Pb, Cu and Cd TD fluxes, demonstrating the recent improvement in the treatment of smoke produced by anthropogenic activities.

Acknowledgements

This work was supported by atmospheric department of ADEME and by the PIREN-Seine research program (CNRS GDR 1067). The authors are grateful to Vincent Rocher (CEREVE) and Myriam Harry (Laboratoire de Biologie des Sols et des Eaux) for their scientific support.

References

Church TM, Tramontano JM, Scudlark JR, Jickells TD, Tokos JJ, Knap AH and Galloway JN. The wet deposition of trace metals to the western Atlantic Ocean at the mid-Atlantic coast and on Bermuda. Atmospheric Environment 1984; 18(12): 2657-2664.

Colin JL. Physico-chimie de la phase aqueuse atmosphérique. 8th Environment Science and Technology MSc Int. Symp., Créteil, France, 1997; 7-15.

D'Almeida GA, Koepke P and Shettle EP. Atmospheric aerosols : Global climatology and radiative characteristics. A. Deepak publishing 1991; 126: 561 p.

Desboeufs KV, Losno R, Vimeux F and Cholbi S. pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust. Journal of Geophysical Research 1999; 104: 21287-21299.

Galloway JN, Thorton JD, Norton SA, Volchok HL and McLean RAN. Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. Atmospheric Environment 1982; 16(7): 1677 - 1700.

Garnaud S. Transfert and geochemical evolution of metal pollution in an urban catchment, , Ecole nationale des ponts et chaussées, 1999: 393 p.

Golomb D, Ryan D, Eby N, Underhill J and Zemba S. Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts Bay-I. Metals. Atmospheric Environment 1997; 31(9): 1349-1359.

Hovmand MF and Kemp K. Heavy metal bulk deposition and aerosol concentrations in rural Denmark 1992-1996. Environmental Research Institute final report, Roskilde, Denmark, 1998; 11 p.

Koutrakis P. Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable, , University Paris XII - Val de Marne, 1984: 143 p.

Landing WM, Guentzel JL, Gill GA, Pollman CD, Lindberg SE, Petersen G and Keeler G. Methods for measuring mercury in rainfall and aerosols in Florida. Atmospheric environment 1998; 32(5): 909-918.

Migon C, Journel B and Nicolas E. Measurement of Trace Metal Wet, Dry and Total Atmospheric Fluxes Over the Ligurian Sea. Atmospheric Environment 1997; 31(6): 889-896.

Morselli L, Cecchini M, Grandi E, Iannuccilli A, Barrili L and Olivieri P. Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition. Chemosphere 1999; 38(4): 899-907.

Pacyna JM. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric Environment 1984; 18(1): 41-50.

Person A, Petit-Coviaux F, Le Moullec Y and Festy B. Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne. Pollution Atmosphérique 1993: 75 - 88.

Ridame C, Guieu C and Loÿe-Pilot M-D. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997). Journal of Geophysical Research 1999; 104(D232): 30,127-30,138.

Sullivan R and Woods I. Using emission factors to characterise heavy metal emissions from sewage sludge incinerators in Australia. Atmospheric Environment 2000; 34: 4571-4577.

Sweet CW and Vermette SJ. Sources of Toxic Element in Urban Air in Illinois. Environment Science and Technology 1993; 27: 2502-2510.

Thoni L, Krieg F and Siewers U. Testing the Bergerhoff method to determine the bulk deposition loads of 49 elements. Atmospheric environment 1999; 33(2): 337-344.

Tripathi RM, Ashawa SC and Khandekar RN. Atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn in Bombay, India. Atmospheric environment 1993; 27B(2): 269-273.

Vukmirovic Z, Marendic Miljkovic J, Rajsic S, Tasic M and Novakovic LA. Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. Water, air and soil pollution 1997; 93(1-4): 137-156.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés en deux points. Premièrement, la collecte des retombées atmosphériques grâce à la méthode flacon-entonnoir est une méthode reproductible et comparable à d'autres méthodes de collecte, principalement en milieu urbain. En effet, il n'est apparu aucune différence dans l'estimation des flux de ce type de retombées par cette méthode comparée au collecteur MTX qui collecte les retombées sèches et humides de façon distincte.

Deuxièmement, le dépôt sec, non négligeable dans le cas du Cd (40 % du dépôt total) et prépondérant dans le cas du Cu et du Pb (respectivement 60 et 80 % du dépôt total), a montré la nécessité de rincer les parois des entonnoirs à la fin de chaque période de collecte. Lors de l'utilisation d'entonnoirs en polyéthylène haute densité, la solution de rinçage des parois a permis de récupérer respectivement 30, 50 et 40 % des quantités totales de Cd, Cu et Pb sur des périodes de collecte hebdomadaires.

II.2 Influence de la durée de la période de collecte

Afin d'étudier l'influence de la durée de la période de collecte sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques totales (RT), nous avons utilisé les résultats obtenus sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers. Sur chacun de ces sites, deux collecteurs de RT sont placés avec des périodes de collectes différentes, l'un relevé de façon hebdomadaire (7 jours) et l'autre, de façon mensuelle (28 jours). Nous avons ainsi pu comparer les deux périodes de collecte et leurs influences sur l'estimation des flux de retombées ainsi que sur l'action du rinçage des entonnoirs.

II.2.1 Influence sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques

Dans le but de comparer les valeurs de flux obtenues par les collectes hebdomadaires et mensuelles, nous avons sommé les flux hebdomadaires sur des pas de temps comparables aux pas de temps des flux mensuels. La comparaison des flux a ensuite été basée sur la différence entre les deux moyennes suivant l'équation :

$$\bar{x}_1 ? \bar{x}_2 ? ? ts_g \sqrt{\frac{n_1 ? n_2}{n_1 n_2}} \qquad (3)$$

ou $\bar{x}_1$ représente la moyenne des flux calculés à partir des collectes hebdomadaires, $\bar{x}_2$ la moyenne des flux obtenus à partir des collectes mensuelles, s_g l'écart type groupé des deux séries de valeurs, n_1 et n_2 le nombre de valeurs respectivement des flux hebdomadaires et mensuels et t la valeur du test de Student au degré de liberté 27 (égal à n_1+n_2-1) égal à 1,96 (? = 0,05) (Skoog *et al.*, 1997). Le Tableau 33 présente les résultats des moyennes de flux annuels obtenues par les collectes hebdomadaires et par les collectes mensuelles ainsi que les écarts relatifs entre ces valeurs. Nous avons également présenté dans ce tableau la valeur obtenue selon l'équation 3, appelé « intervalle d'équivalence significatif ». Ainsi, si la différence entre les deux moyennes est inférieure à cet intervalle, les deux moyennes sont considérées comme significativement équivalentes. Dans le cas de Al, Si et Fe, nous avons considéré la fraction totale (insolubles et acido-solubles) alors que pour les autres éléments, nous avons considéré la part provenant de la fraction acido-soluble des particules.

Globalement, les différences entre les deux moyennes obtenues restent inférieures aux valeurs numériques déterminées pour l'intervalle d'équivalence significatif et ne sont donc pas significatives. La période de collecte ne semble donc pas influencer l'estimation des flux de retombées atmosphériques de métaux.

Tableau 33. Ecarts entre les moyennes des flux annuels ($\mu g.m^{-2}an^{-1}$) déterminées lors des collectes mensuelles et hebdomadaires (n = 14) avec présentation du coefficient de détermination entre les deux séries de valeurs.

		Ag	**Al***	**Ba**	**Ca***	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***
	M	14	208	1 751	347	27	68	166	2 661	123
	H	53	222	1 898	339	41	151	641	3 278	121
Versailles	IS	23	142	404	999	15	66	370	879	50
	%	264	6,9	8	-2	53	124	285	23	-1,8
	r²	-0,19	0,92	0,82	0,83	0,68	-0,16	0,05	0,81	0,69
	M	45	395	6 944	1 261	87	332	604	12 236	332
	H	54	384	6 169	1 120	65	262	850	9 470	307
Créteil	IS	28	204	2 190	429	38	108	352	4 026	91
	%	21	-2,8	-11	-11	-26	-21	41	-23	-7,4
	r²	0,63	0,67	0,38	0,61	0,60	0,78	0,43	0,83	0,64
	M	77	219	2 085	659	42	93	275	4 143	137
	H	66	219	1 810	515	38	98	344	3 130	137
Coulommiers	IS	51	227	787	254	21	39	169	3 313	99
	%	-15	-0,3	-13	-22	-11	5	25	-24	-0,5
	r²	-0,36	0,92	0,75	0,80	0,42	0,61	0,15	0,92	0,89
		K*	**Li**	**Mg***	**Mn**	**Na***	**Ni**	**P***	**Pb**	**Rb**
	M	117	43	102	3 098	492	477	35	2 057	389
	H	224	55	104	3 325	430	1 229	56	2 130	1 685
Versailles	IS	166	23	33	1 225	251	491	38	674	677
	%	91	27	3	7	-13	157	61	4	333
	r²	0,41	0,36	0,77	0,28	0,96	-0,06	0,58	0,97	0,36
	M	211	136	183	6 689	843	976	40	4 563	639
	H	125	95	144	5 680	791	1 386	32	4 066	1 372
Créteil	IS	76	46	58	2 331	497	558	27	1 517	689
	%	-41	-30	-21	-15	-6	42	-20	-11	115
	r²	0,54	0,39	0,63	0,56	0,97	0,56	0,52	0,83	0,44
	M	1 223	59	218	5 966	685	740	240	1 348	892
	H	642	44	138	4 205	574	1 023	142	1 585	2 066
Coulommiers	IS	1 498	21	123	2 614	352	497	319	581	1 076
	%	-47	-26	-37	-30	-16	38	-41	18	132
	r²	0,93	0,55	0,74	0,67	0,73	-0,20	0,97	0,38	0,54
		S*	**Sb**	**Si***	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
	M	361	258	530	253	1 327	825	465	10 373	71
	H	376	428	652	593	1 400	841	507	15 166	439
Versailles	IS	141	258	301	274	356	274	130	3 797	328
	%	4	65	23,0	135	6	2	9	46	515
	r²	0,68	0,15	0,72	0,15	0,90	0,11	0,55	0,50	-0,10
	M	529	837	960	327	4 073	3 440	953	24 797	124
	H	511	768	1 023	477	3 649	2 793	862	24 226	767
Créteil	IS	346	382	475	254	1 404	1 030	286	7 252	567
	%	-3	-8	6,5	46	-10	-19	-10	-2	521
	r²	0,97	0,73	0,48	0,36	0,51	0,75	0,61	0,39	0,35
	M	393	238	634	171	2 299	849	561	16 815	68
	H	366	313	699	331	1 837	836	529	16 024	277
Coulommiers	IS	202	217	632	165	739	292	177	6 381	155
	%	-7	32	10,2	94	-20	-1	-6	-5	309
	r²	0,75	0,11	0,84	0,56	0,80	0,70	0,68	0,57	0,46

* ces flux sont exprimés en $mg.m^{-2}.an^{-1}$; M = moyennes des flux annuels obtenus à partir des collectes mensuelles ; H = moyenne des flux annuels obtenus à partir des collectes hebdomadaires ; IS = intervalle d'équivalence significative ; % = Ecart relatif entre les deux moyennes ; r² coefficient de détermination entre les 2 séries de valeurs de flux.

Toutefois, quelques éléments comme Ag, Co, Cr, Ni, Sn et Zn dérogent à cette généralité. Ces derniers ont des flux calculés à partir des données hebdomadaires significativement plus élevés que ceux déterminés par la collecte mensuelle sur le site de Versailles. Les écarts entre ces deux valeurs ont été estimés respectivement à 264, 124, 285, 157, 135 et 46 %. Dans le cas du Rb et du Zr, les collectes hebdomadaires conduisent à l'obtention de valeurs de flux plus élevées que les collectes mensuelles, et ceci sur les trois sites d'étude. En ce qui concerne le Sn et le Zr, ces résultats peuvent être engendrés par les faibles concentrations de ces éléments, proches et mêmes inférieures aux limites de détection.

La différence entre les deux protocoles de collecte utilisés, hormis le pas de temps, concerne le rinçage des parois des entonnoirs. Cette action, effectuée à la fin de chaque période de collecte, se produit 4 fois plus souvent lors des collectes hebdomadaires que lors des collectes mensuelles. Il apparaîtrait donc que pour les éléments Ag, Co, Cr, Ni, Zn, les quantités plus élevées déterminées lors des collectes hebdomadaires sur le site de Versailles correspondent à des aérosols déposés sur les entonnoirs, entraînés vers le flacon par l'action du rinçage. Une plus grande importance des retombées sèches sur le site de Versailles est très probablement liée au travail du sol ou à la présence de sols nus engendrant une part importante de particules remises en suspension.

Les valeurs de coefficients de détermination montrent que généralement, les deux séries de valeurs sont corrélées, permettant ainsi de confirmer l'équivalence des deux périodes de collecte en terme d'estimation des flux.

II.2.2 Influence sur la fraction apportée par le rinçage

Nous avons comparé les quantités récupérées lors du rinçage des entonnoirs entre les deux pas de temps considérés en calculant la moyenne des flux annuels de ces apports. Les flux annuels récoltés par rinçage lors de chaque collecte hebdomadaire ont été sommées et comparées aux quantités récoltées lors des collectes mensuelles correspondantes. Le Tableau 34 présente les moyennes des flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) obtenus pour chaque site lors du rinçage des entonnoirs des collecteurs hebdomadaires et mensuels avec l'intervalle d'équivalence significatif calculé selon l'équation 3. Les éléments Al, Si et Fe sont considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble) alors que les autres éléments sont considérés dans la fraction acido-soluble.

Quel que soit le site de collecte ou l'élément considéré, les quantités récupérées en sommant les collectes hebdomadaires sont significativement supérieures à celles des collectes mensuelles. Les rapports entre les moyennes hebdomadaires et mensuelles, sont compris entre 1,5 et 8,7 avec une valeur moyenne égale à 3,7 considérant l'ensemble des sites et des éléments. De ce résultat nous avons écarté les trois éléments considérés dans leur fraction totale (Al, Si et Fe) et l'Ag et le Cd qui présentent des valeurs atypiques. Ce résultat semble indiquer que les quantités de particules acido-solubles déposées sur les parois des entonnoirs sont indépendantes du temps de collecte. En effet, le rinçage, lors des collectes hebdomadaires, s'effectue 4 fois plus souvent que lors des collectes mensuelles. Les flux apportés par la somme des actions de rinçage, lors des 4 collectes hebdomadaires, sont 3,7 fois, en moyenne, supérieurs aux flux de rinçage d'une collecte mensuelle. Ainsi, il semblerait que les quantités déposées sur les parois des entonnoirs atteignent un certain seuil lors des 7 premiers jours de collecte et ne varient plus. Les particules déposées en plus lors des périodes mensuelles sont remises en suspension ou, plus probablement, sont rincées par les précipitations et récupérées dans les collecteurs puisqu'il est apparu que la période de collecte n'influence pas les flux de déposition.

Tableau 34. Comparaison des moyennes des quantités d'éléments récupérées en flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) sur les parois des entonnoirs lors des collectes hebdomadaires et mensuelles avec présentation des intervalles d'équivalence significatives et des coefficients de déterminations entre les deux séries de valeurs (n = 14).

		Ag	**Al***	**Ba**	**Ca***	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***
Versailles	M	0,4	4614	228	14796	0,2	12,0	36,0	528,0	7707,9
	H	24	84277	612	116856	12	48	180	1536	60628
	IS	12	76756	312	68124	0,4	24	108	696	50264
	R	65,6	18,3	2,7	7,9	65,9	4,0	5,0	2,9	7,9
Créteil	M	12	10580	612	118032	12	24	72	1296	18320
	H	24	131398	1992	393624	24	96	276	3372	151499
	IS	12	93372	936	240456	12	48	144	1332	92949
	R	2,0	12,4	3,3	3,3	2,0	4,0	3,8	2,6	8,3
Coulommiers	M	0,2	8513	204	29196	0,4	12	36	480	8388
	H	24	51512	492	126000	12	36	120	1068	40252
	IS	12	33369	276	73560	12	24	84	756	27005
	R	97,6	6,1	2,4	4,3	28,0	3,0	3,3	2,2	4,8
		K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Rb**
Versailles	M	9756	0,3	5556	132	15504	84	3468	300	108
	H	35520	12	18132	948	63804	720	18324	756	612
	IS	24048	12	11160	636	23820	588	16344	300	276
	R	3,6	37,1	3,3	7,2	4,1	8,6	5,3	2,5	5,7
Créteil	M	7656	12	9780	612	35772	192	6300	684	168
	H	24996	36	31500	1824	100548	480	9828	1548	648
	IS	16284	24	14364	1104	45552	276	7368	636	288
	R	3,3	3,0	3,2	3,0	2,8	2,5	1,6	2,3	3,9
Coulommiers	M	5148	0,2	7200	468	15060	96	9528	360	120
	H	19668	12	15816	1296	70560	420	48672	552	648
	IS	10476	0	8124	1212	33084	264	73332	264	348
	R	3,8	58,7	2,2	2,8	4,7	4,4	5,1	1,5	5,4
		S	**Sb**	**Si**	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
Versailles	M	25440	36	37371	60	156	48	36	1692	24
	H	64836	132	442109	192	432	228	108	5112	132
	IS	36096	60	399632	84	240	120	48	2604	96
	R	2,5	3,7	11,8	3,2	2,8	4,8	3,0	3,0	5,5
Créteil	M	27444	60	18264	84	324	204	60	2196	60
	H	84828	228	387664	264	1188	1068	192	8172	144
	IS	43944	108	276753	108	636	864	96	3408	96
	R	3,1	3,8	21,2	3,1	3,7	5,2	3,2	3,7	2,4
Coulommiers	M	12612	36	19491	48	168	60	36	1992	24
	H	54984	120	192392	192	504	192	96	4296	120
	IS	35820	84	116567	108	324	96	48	2616	108
	R	4,4	3,3	9,9	4,0	3,0	3,2	2,7	2,2	5,0

M = moyennes des flux annuels obtenus à partir des collectes mensuelles ; H = moyenne des flux annuels obtenus à partir des collectes hebdomadaires ; IS = intervalle d'équivalence significative ; R rapport H/M.

Concernant les éléments Al, Si et Fe, quel que soit le site de collecte, les quantités récupérées lors de plusieurs rinçages hebdomadaires sont significativement supérieures à celles des périodes mensuelles. Les ordres de grandeurs de ces différences sont identiques entre les éléments d'un même site mais diffèrent en fonction des sites. En effet, le rapport entre les flux moyens annuels calculés à partir des collectes hebdomadaires et mensuelles est compris respectivement entre 8 et 18, 8 et 21 et 5 et 10 à Versailles, Créteil et Coulommiers. Ainsi il semble que ces éléments sont récupérés des parois des entonnoirs par un rinçage, lors d'événements pluvieux, puisque malgré ce facteur d'augmentation, les flux de déposition

(rinçage et collecte) mensuels et hebdomadaires de ces éléments sont apparus comme statistiquement identiques.

L'importance relative de ces quantités, récupérées sur les parois des entonnoirs, a été calculée par rapport aux quantités totales collectées lors de chaque période. En considérant l'ensemble des sites, nous avons calculé cette part relative de rinçage durant les périodes hebdomadaires et mensuelles. Le Tableau 35 présente les valeurs moyennes des parts relatives d'éléments apportées par le rinçage des entonnoirs (± intervalle de confiance, ? = 0,05) lors des collectes mensuelles et hebdomadaires, sans distinction des trois sites. Les éléments Al, Si et Fe sont considérés dans leur fraction totale (acido-soluble et insoluble) alors que les autres éléments sont considérés dans la fraction acido-soluble.

Tableau 35. Valeurs moyennes des parts relatives des éléments par le rinçage des entonnoirs (%) lors des collectes mensuelles et hebdomadaires sur l'ensemble des trois sites de collecte avec les intervalles de confiance (? = 0,05).

	Ag	**Al***	**Ba**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***
Nombre de valeurs	51	47	51	51	51	51	51	51	35
Collectes mensuelles	27 ± 9	3,4 ± 0,025	11 ± 3	9 ± 4	16 ± 6	15 ± 6	14 ± 4	16 ± 4	5,7 ± 0,037
Nombre de valeurs	144	108	153	153	145	151	153	153	108
Collectes hebdomadaires	44 ± 5	36,6 ± 0,2	35 ± 4	35 ± 5	38 ± 4	33 ± 4	34 ± 4	40 ± 4	36,6 ± 0,2
	K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Rb**
Nombre de valeurs	51	51	51	51	51	51	44	51	51
Collectes mensuelles	8 ± 4	8 ± 4	7 ± 3	9 ± 4	6 ± 2	18 ± 4	9 ± 3	18 ± 4	34 ± 10
Nombre de valeurs	149	152	153	152	153	150	132	149	146
Collectes hebdomadaires	26 ± 4	32 ± 5	28 ± 4	33 ± 5	26 ± 4	36 ± 4	28 ± 4	43 ± 4	41 ± 4
	S	**Sb**	**Si***	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
Nombre de valeurs	38	51	49	51	51	51	51	51	51
Collectes mensuelles	8 ± 4	24 ± 7	3,7 ± 0,025	37 ± 9	9 ± 3	10 ± 4	8 ± 3	14 ± 4	33 ± 8
Nombre de valeurs	131	135	108	147	153	153	153	153	139
Collectes hebdomadaires	24 ± 5	38 ± 4	37,7 ± 0,2	37 ± 4	34 ± 5	34 ± 4	28 ± 4	36 ± 4	38 ± 4

* éléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Pour la majorité des éléments, l'importance du rinçage est plus faible lors des collectes mensuelles. En effet, globalement, les moyennes des parts relatives de rinçage lors des collectes mensuelles sont comprises entre 6 et 18 % et sont significativement inférieures aux valeurs moyennes des parts de rinçage des périodes hebdomadaires qui sont comprises entre 24 et 40 %. Cependant, il existe quelques exceptions à cette tendance. Ainsi, l'Ag et le Sb présentent des parts relatives obtenues lors des collectes mensuelles supérieures à la tendance globale avec des valeurs respectivement de 27 ± 9 et 24 ± 7 %. Trois autres éléments, le Rb, Sn et Zr, présentent des quantités relatives, apportées par rinçage, identiques pour les deux périodes de collectes, les valeurs moyennes étant comprises entre 33 et 41 %.

Considérant Al, Si et Fe, l'importance des apports dus au rinçage des entonnoirs apparaît comme négligeable considérant les périodes de collectes mensuelles. En effet, les parts apportées par cette action représentent respectivement 3,4 ; 3,7 et 5,7 % des quantités de dépositions lors des collectes mensuelles pour Al, Si et Fe. Par contre, ce rinçage est plus conséquent lors des collectes hebdomadaires. Dans ce cas, les parts apportées sont de respectivement de 37, 38 et 37 %.

II.3 Conclusion

Durant cette seconde partie, nous avons évalué l'influence des méthodes de collecte sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques dans les fractions acido-solubles et totales. Ainsi, la méthode utilisée, à savoir un flacon surmonté d'un entonnoir,

est apparue comme une méthode reproductible et bien adaptée à la mesure de flux de retombées atmosphériques. De plus, l'estimation des flux n'est pas assujettie à la durée de la période de collecte puisque les quantités déterminées par les collectes hebdomadaires et mensuelles sont identiques quelle que soit la fraction considérée, acido-soluble ou totale. Néanmoins, cette méthode nécessite de rincer les parois des entonnoirs à la fin des périodes de collecte. Par contre, contrairement à l'estimation des flux, cette action est dépendante de la fraction considérée. Ainsi, considérant la fraction acido-soluble des éléments, le rinçage n'est dépendant ni (1) du matériel utilisé ni (2) de la durée de la période de collecte. En effet, d'une part, les résultats des parts relatives du rinçage obtenus pour des entonnoirs en polyéthylène et en téflon donnent des résultats similaires dans le cas du Cd, Cu et Pb. D'autre part, les quantités de matières récupérées par l'action du rinçage lors des périodes hebdomadaires et mensuelles sont identiques. Cependant, leur importance relative varie en fonction du pas de temps puisque lors des collectes hebdomadaires, cette importance est comprise entre 24 et 40 % alors que pour les périodes de collecte mensuelle, elle est comprise entre 6 et 18 %. Considérant la fraction totale des éléments (Al, Si, Fe), cette étape de rinçage a montré des quantités récupérées supérieures lors de courtes périodes de collecte. Il est apparu que les aérosols déposés sur les parois des entonnoirs sont rincés naturellement vers le fond des collecteurs par les précipitations lors des périodes de collecte plus longues. Ainsi, l'utilité du rinçage apparaît comme négligeable considérant les périodes de collecte mensuelles mais importante lors des périodes de collecte hebdomadaire. La remise en suspension des aérosols des parois des entonnoirs ne semble pas être un phénomène majeur de ces différences puisque les flux totaux, comprenant la somme des éléments récupérés au fond des flacons et sur les parois des entonnoirs, sont significativement équivalents entre les deux périodes de collecte.

III CARACTERISATION DES SOURCES EMETTRICES

Le second pan de ce travail de doctorat, mené en parallèle à la quantification des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques, est de caractériser les principales sources émettrices de ces éléments vers l'atmosphère. Pour atteindre cet objectif, nous avons échantillonné quatre types de sources anthropiques (usines d'incinération d'ordures ménagères, usines d'incinération de boues de stations d'épuration, centrales thermiques à charbon, trafic automobile) et une source terrigène (particules de sol). Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les méthodes de collecte et de traitement ainsi que l'appareil analytique (ICP-AES Varian Vista MPX) diffèrent de ceux utilisés lors de l'étude des retombées atmosphériques. Pour ces raisons, il est important de vérifier la bonne adéquation entre les méthodes utilisées et les échantillons considérés. Ainsi, les étapes de validation se composent comme précédemment de (1) la détermination des limites de détection et (2) de l'estimation de la justesse des résultats. Toutefois, dans le cas présent, il est également nécessaire de comparer la représentativité des échantillons de cendres volantes prélevées auprès des sources fixes par rapport aux fumées émises. En effet, afin de caractériser ces sources, qui comprennent les usines d'incinération d'ordures ménagères et de boues de station d'épuration et les centrales thermiques à charbon, nous avons collecté des cendres volantes en posant l'hypothèse qu'elles avaient des distributions métalliques similaires à celles des particules émises par les fumées.

III.1 Détermination des limites de détection

Les limites de détection ont été calculées à partir de l'équation 1. Afin de déterminer les limites de détection analytique (LDA), nous avons considéré, de la même manière que précédemment, des blancs de laboratoire avec lesquels des tests de répétabilité ont été effectués (n = 12). Les limites de détection méthodique (LDM), quant à elles, concernent les blancs de minéralisation, c'est-à-dire les solutions acides ayant servi lors du protocole d'extraction

solide-liquide décrit dans le chapitre précédent (n = 10). De plus, l'échantillonnage auprès de la source mobile considérée (trafic automobile) a nécessité l'utilisation de filtres afin de récupérer les particules émises. C'est pourquoi, nous avons également analysé les blancs de filtres (BF) afin d'estimer la contamination engendrée par ces derniers (n = 5). Le Tableau 36 présente les résultats de LDA, LDM, BF ainsi que les premiers, cinquièmes et derniers déciles des concentrations mesurées sur l'ensemble des échantillons considérés.

Tableau 36. Valeurs des limites de détection analytique (LDA), méthodique (LDM) et de la moyenne des concentrations des blancs de filtre (BF) ($\mu g.L^{-1}$) calculées avec l'ICP-AES Varian Vista MPX et des caractéristiques statistiques des échantillons analysés.

	Ag	**Al**	**Ba**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**
LDA (n = 12)	1.8	1.6	0.2	0.1	0.2	0.6	0.4	0.5	0.3
LDM (n=10)	7,1	14,3	7,2	2,5	2,3	14,7	19,3	12,5	8,7
BF (n=5)	3,6	1683	1,4	13,0	1,0	5,5	13,5	20,8	7185
D10	11	26470	1091	26280	8	23	78	114	11598
D50	50	98992	2597	43411	29	126	393	2888	51105
D90	646	221848	17803	64922	1044	241	1476	5464	221689
	K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Mo**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**
LDA (n = 12)	0,6	0.1	0.0	0.1	1.0	0.5	0.8	3.0	2.0
LDM (n=10)	39,6	7,1	2,5	15,8	44,5	1,9	19,0	52,4	15,1
BF (n=5)	159	2	71	13	8	536	17	182	35
D10	2999	11	7241	385	87	2309	171	3153	65
D50	51561	45	16391	1181	320	10027	525	17922	1852
D90	155674	233	26903	1969	898	40449	865	207717	17954
	S	**Sb**	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**	
LDA (n = 12)	5,0	0.8	2.5	0.1	3.0	0.5	0.2	1,6	
LDM (n=10)	20,1	4,4	6,1	17,1	4,1	20,9	9,5	3,5	
BF (n=5)	158,5	4,8	4,7	1,2	2,9	26,6	26,3	2,5	
D10	813	5,1	6,7	700	338	295	172	23,52	
D50	4461,3	125,2	176,1	2416,9	1431,3	639,9	6639,6	55,6	
D90	21840	3621	768	6162	4314	2317	45287	132	

Les limites de détection obtenus pour ce second appareil analytique sont supérieures à celles obtenus pour l'ICP Perkin Elmer du fait de l'absence, dans ce second cas d'un nébuliseur ultrasonic. Cependant, globalement, les limites de détection ne perturbent pas la quantification des éléments inorganiques dans nos échantillons provenant des cinq types de sources considérées. En effet, les premiers déciles des concentrations de ces derniers sont supérieurs d'un facteur 10 aux limites déterminées pour la majorité des éléments. Quelques exceptions apparaissent pour lesquelles les limites, bien qu'inférieures, ne sont pas négligeables. Ainsi, pour l'Ag, Cd, Co, Cr, Li, Mo, Pb, Sb et Sn, les premiers déciles des concentrations des échantillons et les deux limites sont du même ordre de grandeur, ce qui indique que certaines valeurs de concentration peuvent être inférieures à ces seuils. Dans ce cas, les valeurs obtenues seront conservées et considérées comme des valeurs maximales possibles. L'analyse des blancs de filtre semble indiquer que ces derniers ne présentent pas de contamination significative par rapport aux échantillons. Toutefois, dans le cas de Al, Fe, Na, Pb, S, Sb et Sn, les ordres de grandeurs plus conséquents nous ont incité à considérer les quantités apportées par les filtres dans les échantillons provenant du trafic automobile. Ainsi, pour ces éléments, les valeurs de blancs de filtre ont été soustraites des concentrations des échantillons provenant de cette source.

III.2 Justesse des résultats analytiques

La justesse des résultats analytiques a été vérifiée à deux niveaux. Premièrement, nous avons vérifié la justesse analytique par le biais d'analyse d'échantillons certifiés en solution, comme précédemment. Deuxièmement, la justesse des résultats obtenus après minéralisation des échantillons solides a également fait l'objet d'une vérification, étant donné que le protocole utilisé était validé pour d'autres types d'échantillons (Garnaud, 1999). Les échantillons certifiés en concentration ou en teneur sont les suivants :

- ✍ l'échantillon SPS - WW1 : « Waste Water Analysis (Batch 101) », Spectrapure Standards, Promochem, Molshelm, France;
- ✍ l'échantillon SPS – SW1 : « Elements in Surface Water (Batch 107) », Spectrapure Standards, Promochem, Molshelm, France ;
- ✍ l'échantillon SPS – SW2 : « Elements in Surface Water (Batch 108) », Spectrapure Standards, Promochem, Molshelm, France ;
- ✍ l'échantillon CTA – FFA : « Fine Fly Ash », Department of Analytical Chemistry, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 03-195 Warszawa, Poland.

Les trois premiers échantillons certifiés sont en solution, avec des ordres de grandeur similaires à ceux de nos échantillons de alors que le dernier est un échantillon de cendres volantes provenant de la combustion de charbon, donc similaire à nos échantillons solides. Lors de ce travail, nous n'avons pas utilisé d'échantillons certifiés de sols afin de valider les résultats des échantillons terrigènes du fait de l'utilisation d'acide fluorhydrique, engendrant une dissolution totale des éléments particulaires, même ceux contenus dans les matrices silicatées (Garnaud, 1999). Le Tableau 37 compare la moyenne des valeurs mesurées (± intervalle de confiance, ? = 0,05) et la valeur certifiée des échantillons de référence liquides ($\mu g.L^{-1}$) et solides ($\mu g.g^{-1}$).

Quel que soit l'échantillon considéré, les résultats d'analyse montrent des biais significatifs par rapport aux valeurs certifiées des échantillons de référence. En effet, à l'exception du Mo, pour lequel toutes les valeurs comparées sont statistiquement équivalentes, chaque élément présente, au moins sur l'un des échantillons certifiés, des différences significatives entre la moyenne des valeurs mesurées et les valeurs certifiées. Toutefois, les écarts relevés dans ces cas là sont inférieurs à 3,5 % pour les échantillons liquides et inférieurs à 9 % pour les échantillons solides. C'est pourquoi, les biais systématiques de ces protocoles de minéralisation et d'analyse seront négligés lors du traitement des données.

Tableau 37. Comparaison entre les moyennes des analyses et des valeurs certifiées et les erreurs relatives (%) de ces moyennes (± intervalle de confiance, ? = 0,05) des concentrations mesurées et les valeurs certifiées des échantillons de référence (µg.L^{-1} ou en µg.g^{-1}).

		Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
sps ww1 101 (n=10)	Valeurs analysées	1,28 ± 0,05	1 951 ± 1	4,82 ± 0,10	169 ± 1	20,73 ± 0,19	60,90 ± 0,48	206 ± 2	402 ± 1	998 ± 2
	Valeurs certifiées	-	1950,00	-	-	20,10	60,00	200,00	401,00	996,00
	Ecart (%)	-	0,04	-	-	3,03	1,48	2,71	0,29	0,21
sps-sw1-107 (n=10)	Valeurs analysées	2,42 ± 0,42	50,24 ± 0,54	50,71 ± 0,50	2 002 ± 2	0,51 ± 0,01	2,07 ± 0,02	2,02 ± 0,08	20,64 ± 0,23	20,61 ± 0,22
	Valeurs certifiées	-	50,00	50,00	2000,00	0,50	2,00	2,00	20,00	20,00
	Ecart (%)	-	0,47	1,40	0,09	2,54	3,19	0,86	3,11	2,96
sps sw2 108 (n=10)	Valeurs analysées	2,63 ± 0,07	257 ± 2	254 ± 2	10 006 ± 1	2,56 ± 0,02	10,25 ± 0,13	10,12 ± 0,12	100 ± 1	1 002 ± 3
	Valeurs certifiées	-	250,00	250,00	10000	2,50	10,00	10,00	100,00	1000,00
	Ecart (%)	-	2,62	1,67	0,06	2,44	2,47	1,14	0,22	0,20
CTA FFA* (n=7)	Valeurs analysées	36,3 ± 1,6	147 823 ± 2 113	871 ± 36	539 ± 301	3,0 ± 0,1	42,0 ± 1,7	170 ± 7	163 ± 3	49 209 ± 377
	Valeurs certifiées	-	148700	835	-	2,8	39,8	156	158	48900
	Ecart (%)	-	0,59	-4,36	-	8,71	-5,52	-8,80	-3,07	-0,63
		K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Mo**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**
sps ww1 101 (n=10)	Valeurs analysées	68,92 ± 0,64	0,51 ± 0,03	12,45 ± 0,71	500 ± 2	4,76 ± 0,21	6,24 ± 0,25	1 002 ± 2	1 002 ± 3	100 ± 1
	Valeurs certifiées	-	-	-	-	-	-	1000,00	1000,00	99,50
	Ecart (%)	-	-	-	-	-	-	0,20	0,18	0,88
sps-sw1-107 (n=10)	Valeurs analysées	205 ± 2	3,50 ± 0,34	405 ± 2	10,12 ± 0,05	10,01 ± 0,08	2 006 ± 2	10,23 ± 0,13	103 ± 2	5,05 ± 0,03
	Valeurs certifiées	200,00	-	400,00	10,00	10,00	2000,00	10,00	100,00	5,00
	Ecart (%)	2,50	-	1,21	1,18	0,12	0,28	2,28	3,19	0,96
sps sw2 108 (n=10)	Valeurs analysées	2 006 ± 2	2,41 ± 0,07	1 946 ± 6	50,69 ± 0,34	50,10 ± 0,64	10 005 ± 10	50,60 ± 0,14	504 ± 1	25,57 ± 0,25
	Valeurs certifiées	2000,00	-	-	50,00	50,00	10000,00	50,00	500,00	25,00
	Ecart (%)	0,29	-	-	1,37	0,20	0,05	1,18	0,73	2,22
CTA FFA* (n=7)	Valeurs analysées	3 025 ± 8	132 ± 3	2 101 ± 4	1 099 ± 32	44,4 ± 0,7	2,3 ± 0,1	101,3 ± 1,7	773 ± 22	421 ± 32
	Valeurs certifiées	-	128	-	1066	-	2,2	99	725	369
	Ecart (%)	-	-3,47	-	-3,11	-	-2,92	-2,35	-6,65	-14,00
		S	**Sb**	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**	
sps ww1 101 (n=10)	Valeurs analysées	14,16 ± 0,32	2,85 ± 0,35	1,46 ± 0,31	10,19 ± 0,42	2,06 ± 0,21	104 ± 1	602 ± 2	2,70 ± 0,37	
	Valeurs certifiées	-	-	-	-	-	99,90	600,00	-	
	Ecart (%)	-	-	-	-	-	3,51	0,26	-	
sps-sw1-107 (n=10)	Valeurs analysées	1 999 ± 2	8,92 ± 0,50	3,74 ± 0,10	50,56 ± 0,44	0,28 ± 0,03	10,06 ± 0,02	20,50 ± 0,19	0,51 ± 0,05	
	Valeurs certifiées	2000,00	-	-	50,00	-	10,00	20,00	-	
	Ecart (%)	-0,05	-	-	1,11	-	0,55	2,46	-	
sps sw2 108 (n=10)	Valeurs analysées	10 019 ± 7	22,64 ± 0,45	0,41 ± 0,06	253,44 ± 1,62	1,86 ± 0,06	50,63 ± 0,57	103 ± 1	0,53 ± 0,03	
	Valeurs certifiées	10000,00	-	-	250,00	-	50,00	100,00	-	
	Ecart (%)	0,19	-	-	1,36	-	1,24	3,01	-	
CTA FFA* (n=7)	Valeurs analysées	478 ± 317	18,2 ± 0,4	277 ± 17	268 ± 23	225 ± 2	23,7 ± 0,8	581 ± 7	0,2 ± 0,0	
	Valeurs certifiées	-	17,6	260	250	-	-	569	-	
	Ecart (%)	-	-3,20	-6,42	-7,07	-	-	-2,18	-	

* Valeurs en µg.g^{-1}

III.3 Représentativité des échantillons des sources fixes

Avant leur évacuation, les fumées produites par les sources fixes (usines d'incinération d'ordure ménagère et de boues de stations d'épuration, centrales thermiques à charbon) subissent une filtration afin de diminuer les particules émises vers l'atmosphère. Ce sont ces particules retenues par des filtres électrostatiques, appelées cendres volantes, que nous avons prélevées en émettant l'hypothèse qu'elles avaient la même composition relative ou distribution en éléments inorganiques que les particules émises. Nous avons donc voulu vérifier cette hypothèse avant d'utiliser les résultats dans le but de caractériser ces sources. Dans ce but, nous avons obtenu des données sur la composition en éléments métalliques des particules émises et de celles retenues dans les filtres d'une centrale thermique à charbon. Nous avons ainsi pu comparer, dans un premier temps, la distribution métallique de ces deux types d'échantillons. Dans un second temps, nous avons comparé les résultats des distributions métalliques des cendres volantes de cette centrale aux valeurs obtenues dans les échantillons de cendres que nous avons analysés, provenant d'une autre centrale thermique afin de déterminer une éventuelle variabilité de ces distributions. Cette comparaison est basés sur l'étude des distributions du fait de la différence des unités des différents échantillons, les particules émises par les cheminées étant exprimées en $\mu g.m^{-3}$ et les particules contenues dans les cendres volantes étant exprimées en $\mu g.g^{-1}$.

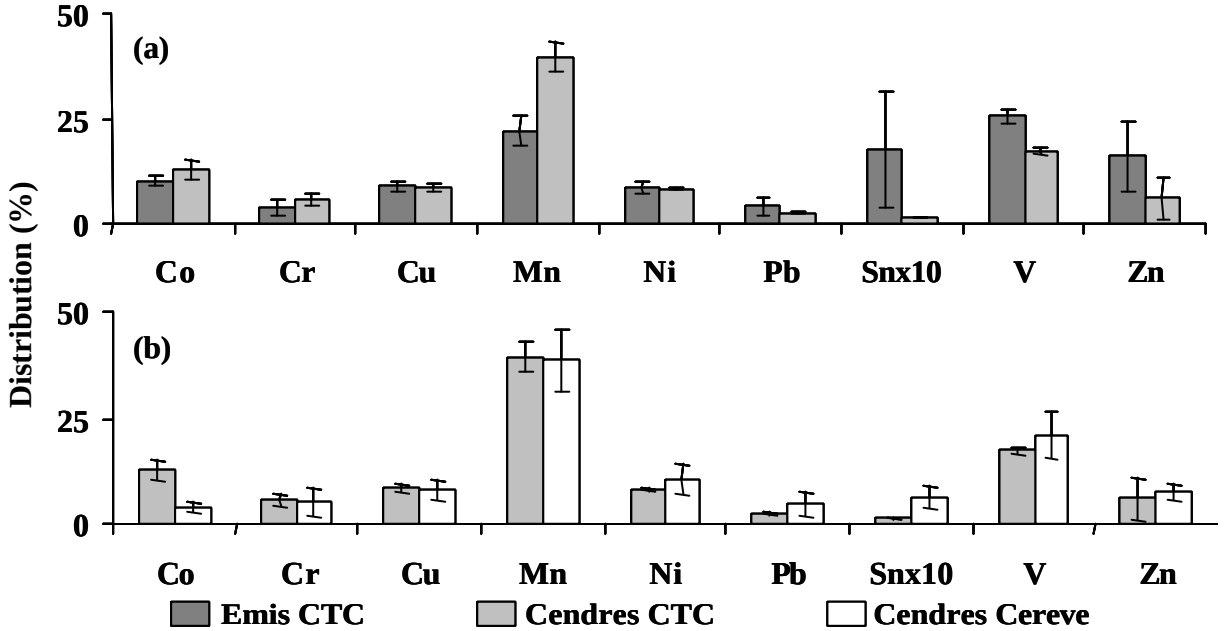


Figure 27. Valeurs moyennes des distributions métalliques (a) des particules émises (Emis CTC, n=2) et de celles récupérées (Cendres CTC, n=2) d'une centrale thermique à charbon(CTC) et (b) des particules récupérées et des cendres volantes analysées par nos soins (Cendre Cereve, n=8) provenant de deux centrales thermiques différentes avec représentation des écart types.

La comparaison des distributions en éléments métalliques des particules émises et celles récupérées par les filtres (Figure 27a) montre des différences comprises entre 3 et 62 % pour la majorité des éléments. Les moyennes des distributions des particules récupérées sont généralement comprises dans l'intervalle défini par les écarts types des moyennes des distributions en particules émises. Ainsi, pour tous les éléments à l'exception du Mn et du Sn, il n'apparaît aucune différence significative entre les deux distributions. Dans le cas du Mn et du Sn par contre, des différences respectivement de 78 et 92 % sont relevées montrant qu'une

surestimation des parts relatives du Mn et une sous estimation des parts relatives du Sn peuvent avoir lieu. La comparaison des distributions métalliques entre les cendres volantes de deux centrales différentes (Figure 27b) montre, à l'instar de la première comparaison, des différences dans le cas du Sn, mais également dans celui du Co. Les écarts pour ces deux éléments sont respectivement de 70 et 320 %. Pour les autres éléments, bien que les écarts entre les deux séries de moyennes de distribution soient compris entre 2 et 80 %, une similarité des distributions apparaît étant donné le chevauchement des écarts types définis pour chacune des moyennes.

IV CONCLUSION

Ce chapitre de validation avait un but double, avec d'une part, l'estimation de la justesse des résultats analytiques obtenus durant l'ensemble de ce travail de doctorat et, d'autre part, la détermination des facteurs de variation sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques totales d'éléments inorganiques.

L'ensemble des méthodes analytiques utilisées durant ce travail, tant pour la caractérisation des sources que pour la quantification des flux de retombées atmosphériques est apparu comme adéquat. En effet, dans le premier cas, les échantillons prélevés au niveau des dépoussiéreurs ont montré leur bonne représentativité des particules émises vers l'atmosphère. De plus, les méthodes de minéralisation de ces échantillons de cendres ont présenté des biais négligeables de même que la méthode analytique. La quantification des flux de retombées atmosphériques, quant à elle, a montré que les méthodes analytiques étaient satisfaisantes avec une justesse des résultats à 10 % près, sauf dans le cas du Mg et du Na ou les écarts atteignent de 14 et 19 %. Cependant, pour certains éléments (Cd, Co, Cr, Sb, V et Fe), les quantités déterminées devront être considérées comme des approximations étant donnés les ordres de grandeur relativement faibles, parfois inférieurs aux limites de détection. Les incertitudes accompagnant les calculs de flux des retombées atmosphériques, quant à elles, atteignent 15 % au maximum pour Ag, Cd, Rb, Sb, Sn, et Zr et sont inférieures à 7 % pour les autres éléments.

L'étude des méthodes de collecte des retombées atmosphériques totales a mis en évidence plusieurs points concernant la collecte et le traitement de ce type d'échantillons. Ainsi, les collecteurs utilisés ont montré des différences de l'ordre de 5 à 25 % sur les quantités d'eau collectées par rapport à la pluviométrie, engendrée principalement par la géométrie des collecteurs. Néanmoins, cette méthode de collecte est apparue comme reproductible pour l'estimation des flux de retombées atmosphériques de métaux. De plus, la quantification des flux de dépositions de métaux n'est pas significativement affectée par la durée de la période de collecte ni par le type de matériau utilisé (polyéthylène ou téflon). Cependant, elle engendre la nécessité de rincer les parois des entonnoirs à la fin de chaque période. Par cette action, une part non négligeable des éléments est récupérée lors des collectes hebdomadaires (24 à 40 %), part qui s'amenuise lors des collectes mensuelles (6 à 18 %).

CHAPITRE V : EVOLUTIONS TEMPORELLE ET SPATIALE DES FLUX ATMOSPHERIQUES DE METAUX ET D'HYDROCARBURES

CNRS Photothèque - GOUTAIL Florence - Projecteur du SANOA, appareil de mesures de pollution à Paris.

« C'est une triste chose de penser que la nature parle et que le genre humain n'écoute pas. »

- Victor Hugo -

Ce cinquième chapitre présente les résultats des flux de retombées atmosphériques de micropolluants sur la région Ile-de-France. Grâce au chapitre précédent, nous avons évalué la justesse et la précision de nos protocoles et techniques, qui ont été jugés en adéquation avec les résultats escomptés. Dans le présent chapitre, nous allons donc exploiter les résultats obtenus afin d'étudier l'évolution temporelle des flux de déposition des éléments métalliques et des composés organiques déterminés sur les différents sites de même que leur distribution spatiale. Dans cette optique, les résultats sont présentés en quatre parties.

La première présente l'évolution temporelle des flux d'éléments métalliques et des composés organiques sur la région. Concernant les éléments métalliques, l'étude de l'évolution temporelle a porté d'une part sur une période continue, de juillet 2001 à novembre 2002, afin d'en caractériser les variations saisonnières et les comportements sur les différents sites. D'autre part, nous avons étudié le comportement des flux de ces éléments sur une période plus longue, entre 1994 et 2002, afin de caractériser leur comportement sur une plus longue période. Pour les composés organiques, nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus dans cette première partie ou sont discutées leur évolution temporelle, leur distribution spatiale et leur origine.

- ✍ La seconde présente la caractérisation des dépositions des éléments métalliques, à savoir leur spéciation chimique entre les fractions acido-soluble et insoluble des particules atmosphériques et leur mode de déposition prépondérant, sous forme de dépôts secs ou humides.
- ✍ La troisième partie traite de la distribution spatiale de ces dépositions sur les six différents sites de collecte mis en place au sein de la région parisienne.
- ✍ La quatrième partie présente l'application des outils d'aide à l'identification des sources aux données de retombées atmosphériques afin d'en déterminer les principales origines.

I EVOLUTION TEMPORELLE DES FLUX DE DEPOSITION

L'objectif de cette première partie est de décrire les variations temporelles des éléments traces sur deux périodes différentes. Nous avons tout d'abord étudié ces variations au cours d'une campagne de collecte de 18 mois, menée de juillet 2001 à novembre 2002. Puis nous avons comparé nos résultats à ceux d'études antérieures, effectuées entre 1994 et 2000 afin de connaître l'évolution des flux de déposition des éléments sur une plus longue période.

I.1 Evolution temporelle entre juillet 2001 et novembre 2002

Pour cette partie, deux pas de temps de collecte différents sont distingués. La première prend en considération les flux de déposition des éléments minéraux sur un pas de temps hebdomadaire, se basant sur les estimations des flux des sites de Versailles, Créteil et Coulommiers. Cette première approche nous permet d'avoir une caractérisation fine des variations des flux. La seconde sous partie élargit le champ d'étude en considérant un pas de temps mensuel, d'une part, sur les sites de Paris, Créteil et Coulommiers, considérant les éléments traces minéraux et les composés organiques et, d'autre part, sur l'ensemble des sites d'étude (Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers) considérant les éléments inorganiques. L'ensemble des données des flux de déposition hebdomadaires et mensuelles des éléments minéraux est placé en annexe de ce mémoire (Annexe 1 et 2).

I.1.1 Etude des collectes hebdomadaires

Afin de simplifier la lecture des résultats, dans la suite du chapitre, nous avons distingué les éléments mesurés dans la fraction totale, à savoir Al, Si et Fe, des autres éléments analysés

uniquement dans la fraction acido-soluble puisque la majorité des apports anthropiques des éléments minéraux semble contenue dans cette fraction. Il est important de distinguer les notions de « fraction totale » et « flux totaux ». Le premier terme s'applique à la somme des fractions acido-soluble et insoluble des retombées atmosphériques alors que le second s'applique au mode de déposition de ces retombées, englobant les flux de retombées sèches et humides. Les flux de retombées atmosphériques considérés sont des retombées totales.

✍ *Cas des éléments obtenus dans la fraction totale*

La Figure 28 présente les variations temporelles des flux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) d'Al, Si et Fe dans la fraction totale (somme des fractions insolubles et acido-solubles) obtenues sur un pas de temps hebdomadaire sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre janvier (J) et novembre (N) 2002 avec les épisodes d'influence saharienne sur la région Ile-de-France.

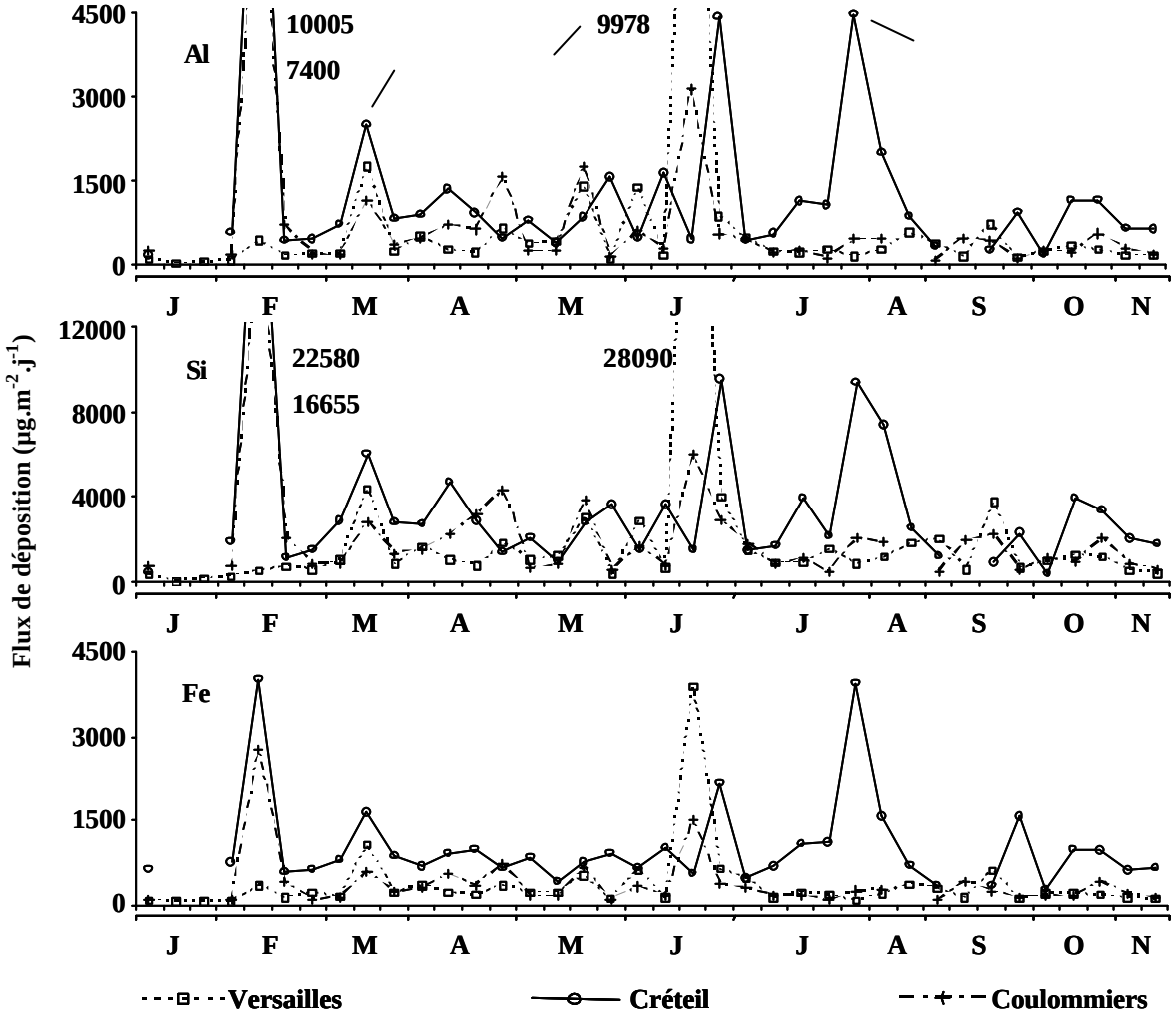


Figure 28. Evolution temporelle des flux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) de retombées atmosphériques d'Al, Si et Fe collectées de façon hebdomadaire entre janvier (J) et novembre (N) 2002 dans la fraction totale à Versailles, Créteil et Coulommiers avec représentation (—) des principaux phénomènes sahariens.

De manière générale, ces variations temporelles ne sont pas corrélées aux saisons. En effet, pour chaque élément, les valeurs de flux moyens calculées pour les 4 saisons ne sont pas significativement différentes suivant le test « t » de Student pour un niveau de confiance de 0,01.

Quel que soit le site de collecte considéré, il apparaît une amplitude de variation similaire des 3 éléments (Al, Si, Fe) durant l'année 2002. Afin de représenter cette amplitude, nous avons considéré les premiers (d10) et derniers (d90) déciles des valeurs de flux de déposition de chaque élément pour les trois sites. Les intervalles définis par ces valeurs sont compris entre 105-2300, 350-6800 et 96-1630 $\mu g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement pour Al, Si et Fe. Le rapport d90/d10 présente des valeurs comprises respectivement entre 6 et 10, 4 et 6 et 6 et 9 pour Al, Si et Fe.

De plus, les valeurs de flux des 3 éléments, relevées sur un même site sont significativement corrélées (? = 0,05) quel que soit le site. Néanmoins, malgré des similitudes de l'amplitude des variation entre les différents sites, les variations temporelles pour un même élément ne sont pas significativement corrélées (? = 0,05) entre les trois sites. Ces résultats montrent que les flux relevés hebdomadairement sur chaque site sont influencés par des apports locaux. Cependant, les trois éléments (Al, Si, Fe) d'un même site semblent provenir de la même origine ou, du moins, les 3 éléments se comportent de la même manière vis-à-vis des conditions météorologiques influençant ces retombées atmosphériques. Néanmoins, l'influence à longue distance des apports sahariens semble influencer que de façon ponctuelle les flux de déposition de ces trois éléments sur les trois sites, montrant que cette origine n'est pas prépondérante pour les flux d'Al, Si et Fe en région Ile-de-France.

✍ *Cas des éléments dans la fraction acido-soluble*

La Figure 29 présente l'évolution temporelle des flux de déposition ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) du Cr, Pb et Zr contenu dans la fraction acido-soluble des retombées atmosphériques entre juillet 2001 et novembre 2002 sur les trois sites de collecte hebdomadaire (Versailles, Créteil et Coulommiers). Les flux de déposition du mois d'août 2001 n'ayant pas été mesurés, leur variation ne figure pas sur ces représentations. Quel que soit l'élément considéré, il n'apparaît aucune variation saisonnière significative des flux de déposition suivant la comparaison des moyennes des flux par le test « t » de Student au niveau de confiance de 0,01.

Cependant, ces trois éléments se distinguent les uns des autres suivant leur comportement sur les trois sites. Ainsi, le Cr varie de la même manière sur les trois sites durant toute la période d'étude. Les valeurs des premiers et derniers déciles sont comprises entre 0,1-4,4 ; 0,7-5,9 et 0,2-3,5 $\mu g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement à Versailles, Créteil et Coulommiers avec des flux de déposition significativement corrélés entre les trois sites (? = 0,05). Ce comportement identique à l'échelle régionale semble montrer une émission diffuse de cet élément vers l'atmosphère, facilitant son mélange au sein des masses d'air de la région à l'échelle de temps hebdomadaire. Ce résultat montre également l'absence de sources majeures de cet élément près des sites de collecte influençant ponctuellement et localement les flux de retombées atmosphériques. Le même type de comportement est observé dans le cas du Mg, Na et Sn. Cependant, les flux de chacun de ces éléments, n'étant pas significativement corrélés, ne permettent pas de supposer, à première vue, une origine commune pour tous ces éléments sur la région.

Dans le cas du Pb, les fluctuations, bien que généralement similaires sur les trois sites, diffèrent ponctuellement. Ainsi, les premiers et derniers déciles des flux sont compris entre 2 et 12, 3 et 20 et 1 et 9 respectivement à Versailles, Créteil et Coulommiers sans corrélation significative. Ce comportement, identique à celui de la majorité des éléments (Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, V, Zn) laisse envisager un apport généré globalement par les mouvements de masses d'air alimentés par des apports des sources locales, principalement sur les sites urbains.

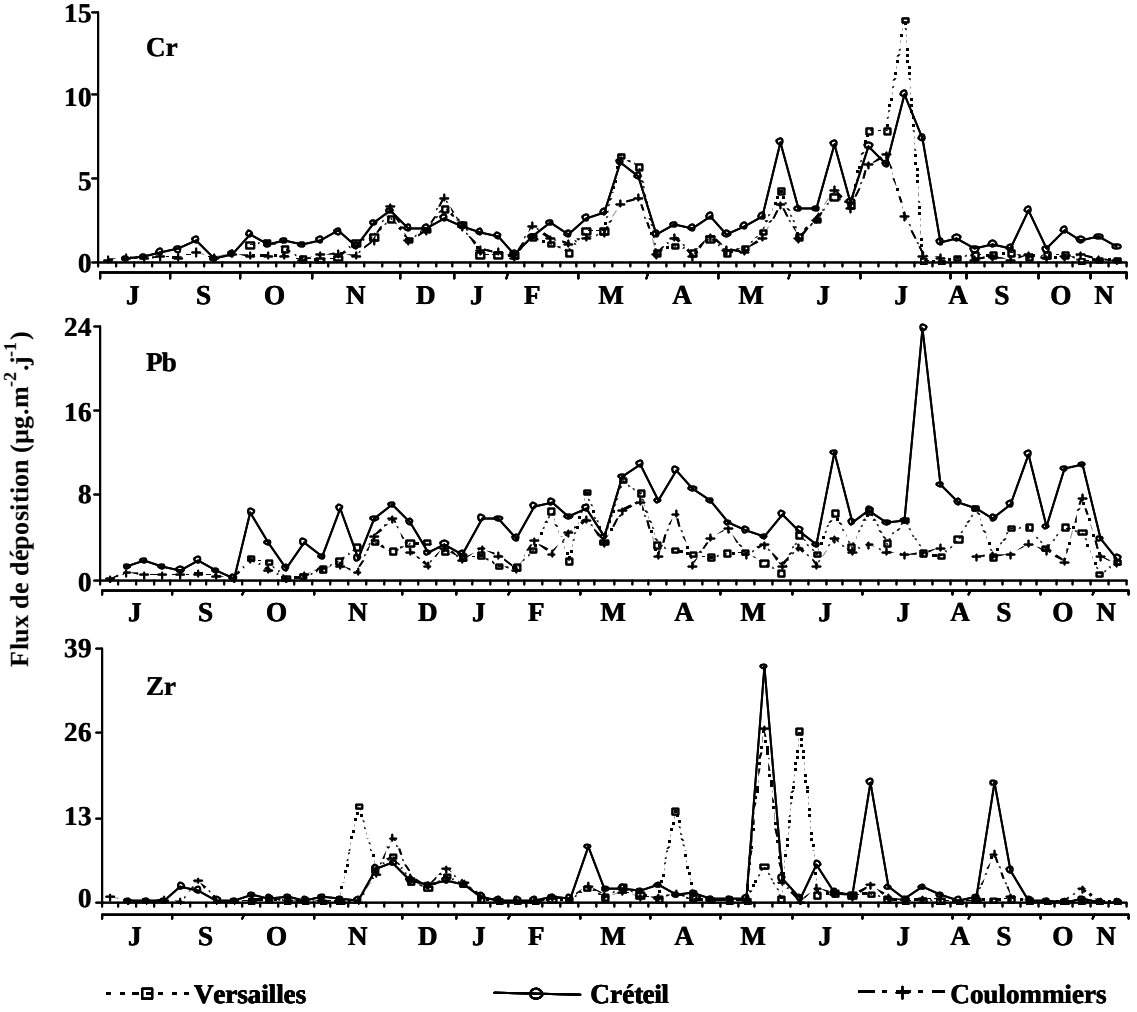


Figure 29. Evolution temporelle des flux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) de retombées atmosphériques de Cr, Pb et Zr collectées de façon hebdomadaire entre juillet 2001 et novembre 2002 dans la fraction acido-soluble à Versailles, Créteil et Coulommiers.

L'évolution temporelle des flux de Zr est marquée par des apports ponctuels importants sur chaque site à des périodes différentes. En effet, les valeurs d90/d10 obtenues pour cet élément sont respectivement égales à 828, 40 et 267 à Versailles, Créteil et Coulommiers. Bien que les variations temporelles de cet élément soient sujettes à discussion du fait de ces concentrations proches des limites de détection, son comportement est similaire à celui du K et du P, qui possèdent des concentrations plus élevées. Ces éléments semblent donc subir un apport majoritairement local et ponctuel, contrairement aux autres.

I.1.2 Etude des collectes mensuelles : élargissement du champ d'étude

Afin d'élargir le champs d'étude, nous avons pris en considération les flux de déposition collectés de façon mensuelle. Etant donné qu'il n'est apparu aucune différence significative entre l'estimation des flux sur des pas de temps hebdomadaires et mensuels, cette approche nous permet d'augmenter le nombre de sites d'étude des retombées atmosphériques. En effet, la collecte mensuelle s'est effectuée sur 6 sites alors que la collecte hebdomadaire ne concernait que 3 sites.

Néanmoins, afin de connaître la distribution et la variabilité des métaux et des hydrocarbures sur la région, nous avons tout d'abord utilisé les flux de retombées

atmosphériques déterminés sur les sites de Paris, Créteil et Coulommiers. Puis, nous avons étudié les fluctuations temporelles des flux de déposition des éléments minéraux sur les 6 sites, en distinguant les éléments déterminés dans la fraction totale des particules atmosphériques (Al, Si, Fe) de ceux déterminés dans la fraction acido-soluble.

✍ *Variabilité des retombées atmosphériques de métaux et d'hydrocarbures*

Les résultats de l'étude combinée des éléments minéraux et des composés organiques sur 3 sites de la région parisienne sont regroupés dans un article accepté pour publication dans la revue « *The Science of the Total Environment* ». Ce travail a été mené en collaboration avec Vincent Rocher qui, lors de sa thèse menée au Cereve, a déterminé les apports atmosphériques de micropolluants organiques sur la ville de Paris (Rocher, 2003).

Ainsi, durant 11 mois, nous avons collecté les retombées atmosphériques de composés organiques (hydrocarbures aliphatiques comprenant de 8 à 33 atomes de carbone, le prystane, le phytane et les 16 hydrocarbures aromatiques de la liste prioritaire de l'agence de protection environnementale américaine) et d'éléments inorganiques (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Sb, Sr, V, Ti et Zn) sur les sites de Paris, Créteil et Coulommiers de novembre 2001 à octobre 2002. Pour des raisons d'homogénéité, nous avons sommé les flux métalliques, à l'instar des flux organiques. Ce travail nous a permis d'évaluer les variations spatiales et temporelles des flux globaux (définis comme la somme des flux des différents polluants) sur une région fortement urbanisée avant de nous intéresser à leur origine.

The Science of the Total Environment *Sous presse*

SOURCES, DISTRIBUTION AND VARIABILITY OF HYDROCARBONS AND METALS IN ATMOSPHERIC DEPOSITION OF AN URBAN AREA (PARIS, FRANCE)

Sam AZIMI*, Vincent ROCHER, Mathieu MULLER, Régis MOILLERON and Daniel R. THEVENOT

Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau la Ville et l'Environnement (Cereve), Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

*Corresponding author. tel: 33 (1) 45 17 16 20; fax: 33 (1) 45 17 16 27; e-mail: azimi@univ-paris12.fr; thevenot@univ-paris12.fr.

Abstract

Total atmospheric depositions, i.e. both wet and dry depositions, were sampled during 11 months in the "Ile-de-France" region, France. Monthly fluxes of aliphatic hydrocarbons (AHs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals (HMs) were studied at three representative sites (2 urbanised and 1 semi-urban). A combination of spatial and temporal variability of total fluxes and pollutant fingerprints allows a better understanding of atmospheric pollutant dynamics over this region. In the whole studied area, aggregated total atmospheric fluxes of AHs, PAHs and HMs range from 19 to 33 $mg.m^{-2}.y^{-1}$, 99 to 161 $\mu g.m^{-2}.y^{-1}$ and 48 to 103 $mg.m^{-2}$.y-1, respectively. The highest values are observed in Paris centre reflecting the importance of the urban centre as a source of pollutants and a decline in many atmospheric deposits when moving away from urban areas. The seasonal distribution of these pollutants suggests the impact of residential heating on urban atmospheric depositions of hydrocarbons, and the increase of dust loads containing HMs during summer. The qualitative study performed on atmospheric deposition data evidences the main sources of pollutants. Aliphatic fingerprints suggest a marked contribution of biogenic inputs to aliphatic contamination in the whole Ile-de-France region and slight petroleum inputs in urban areas. Aromatic fingerprints, characterised by the great predominance of phenanthrene, fluoranthene and pyrene, associated with some specific ratio values, suggests the mixture of petrogenic and pyrolytic contamination of atmospheric deposition in the whole "Ile-de-France" region. HM distribution shows the presence of anthropogenic sources of Al and Fe in this area and the stationary sources (incinerators and plants) as a significant introducing way of Si, S and Sb in urban atmosphere. Moreover, a pollutant mix phenomenon, occurring in such urban atmosphere, shows a significant influence on atmospheric depositions of the semi-urban site.

Keywords: aliphatic hydrocarbon, PAH, heavy metal, fingerprint, origin

Introduction

Atmospheric pollutants such as aliphatic hydrocarbons (AHs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals (HMs) have long been recognised as potential threats to the environment and human health. During the past decades, government efforts to control air pollution have achieved some positive effects and, as a result, atmospheric pollutants have been reduced significantly. In many locations, evidences of the decline in pollutant concentrations have been reported (Azimi et al., 2003; Cortes et al., 2000). However, air pollution is still a major problem and tighter emission controls are being enforced by many governments. The urban atmosphere is submitted to large inputs of anthropogenic contaminants produced by both stationary (power plants, industries and residential heating) and diffuse sources (road traffic) (Bilos et al., 2001; Schauer et al., 1996). According to their different physical and chemical properties (vapor pressure, Henry's law constant), the size and composition of the source particles, these pollutants are partitioned between particulate and vapour phases and are subsequently transported to the earth surface through dry and wet depositions (Lawlor and Tipping, 2003). From a biogeochemical perspective, the characterisation of total atmospheric depositions is relevant in order to identify the variability and sources of the atmospheric pollutants.

Generally, studies performed on these kinds of pollutants, as PAHs or HMs, determine fluxes on only one site and compare their results with those from other works done in the same areas (Maneux et al., 1999; Ollivon et al., 2002). Such approaches allow an estimation of pollutant spatial variations but may induce much bias since the sampling and analysing techniques are not standardised from one study to another. In this present research program, we measured the hydrocarbon (both the particulate and the soluble fractions of the aliphatic and aromatic compounds) and the HM (the acid-soluble fraction) pollution in monthly bulk atmospheric depositions, i.e. dry and wet depositions sampled together. These depositions were sampled over 11 months at 3 stations situated in a residential area (Paris centre), an industrial suburb sector (Créteil) and a semi-urban sector of this region (Coulommiers). The first aim of this work is to determine atmospheric fallout fluxes in order to assess their spatial variability in this area and to estimate their seasonal changes. Secondly, pollutant fingerprints are investigated, using specific ratios, in order to assess their spatial and temporal variability and to elucidate the origin of atmospheric deposition pollutants.

Material and methods

Sites

This research was performed in the "Ile-de-France" region. This region which includes Paris city is the most industrialised and densely populated region of France (11 million inhabitants). It comprises many waste incinerators, power plants, various industrial plants and, especially, heavy road traffic. In order to evaluate the impact of these pollutant sources, 3 sampling stations were established in a 60 km long NW-SE transect through this region (Figure 1).

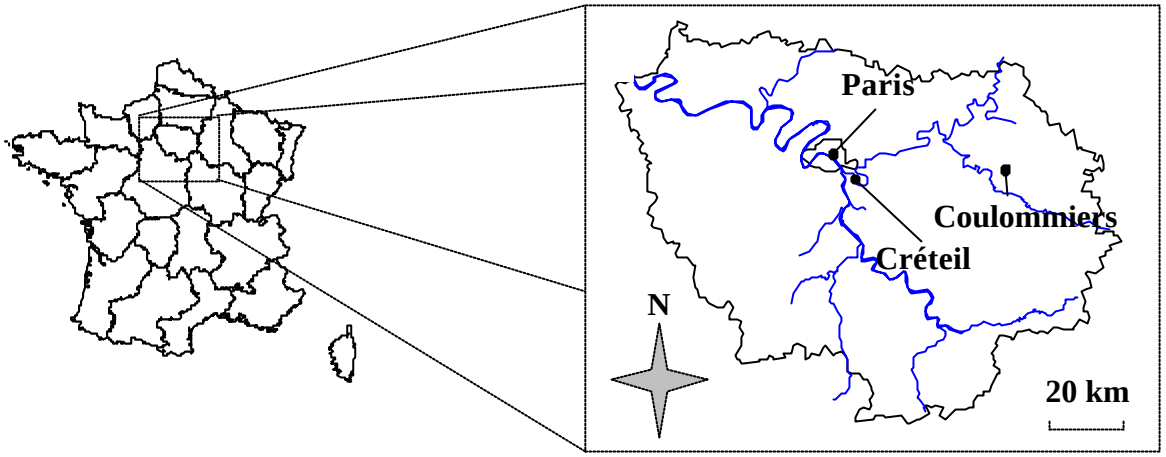


Figure 1. Location of the 3 sampling stations established in the "Ile-de-France" region.

The first site, situated in the 4th district of Paris city (PAR, 48°52'N, 2°22'E), was placed on a building flat roof at 18 m height from the ground level. Two potential sources may mainly affect the atmospheric depositions in this place: a heavy urban traffic and the residential heating. The second site, situated at Créteil (CRE, 48°47'N, 2°28'E), was placed on the roof of the Paris XII university building at 20 m height from the ground level. This area is much industrialised and presents many anthropogenic activities. Indeed, in addition to a heavy traffic highway (A86, 200 m, West, 60 000 vehicles / day), this site is near a power plant (1 900 m, West), 2 waste incinerators (5 700 m, North-West and 500 m, South) and an international airport (Orly, 8 400 m, South-West). The third site, situated 50 km away from Paris near the Coulommiers town (COU, 48°49'N, 3°05'E), was placed on a grassland near agricultural fields. This area, which is far from the main anthropogenic sources, is placed under the plume of the whole urbanised area since the wind mainly blows from the west in this region (Garban et al., 2002; Garnaud et al., 2001) and is defined as a semi-urban site.

Sampling procedures

Hydrocarbons. Bulk atmospheric depositions (wet and dry) were sampled from December 2001 to October 2002 using pyramid-shaped funnels (55x55x70 cm) made of stainless steel. These devices collected both dry depositions and precipitation continuously for 6-week periods. The depositions were collected in 25 l aluminium bottles placed in isothermal boxes made of expanded polystyrene, so as to minimise temperature variation and evaporation (Ollivon et al., 2002). The whole equipment reached 150 cm height. At the end of each sampling period, the funnels were rinsed with 500 ml of purified water (Milli-Ro 5 Plus, Millipore) in order to release most sorbed particles from the funnel walls. The AHs and PAHs were determined separately in both particulate and dissolved fractions of each sample.

Heavy metals. The bulk deposition collectors for HMs consisted of Teflon funnels of collection areas of 113 cm² connected to polyethylene bottles (5 l). This equipment was placed inside PVC pipes at a height of 190 cm. The sampling period of the total atmospheric depositions was 28 days. The collection bottles were filled before each sampling period with 50 ml of 10 % acidified (HNO3 65% Suprapur, Merck) ultra pure water (18,2 MΩ Milli-Q water, Millipore SA). This water layer allowed the dissolution of most particles during the sampling period. At the end of each collection period, funnels were rinsed with 100 ml of 1 % acidified Milli-Q water, in order to collect particles deposited or sorbed on funnel walls, and both the funnel and the bottle were then replaced by clean ones. Such sampling procedures

allowed the dissolution of the acid-soluble fraction of particles which mainly comes from anthropogenic activities (Colin et al., 1990; Desboeufs et al., 2001; Sandroni and Migon, 2002). The crustal elements which are contained in the insoluble fraction have not been considered in this paper.

Analysis procedures

For hydrocarbons, the particulate fraction was Soxwave extracted by a CH_2Cl_2-MeOH mixture. The filtrated fraction (<0.45 µm) was liquid-liquid extracted with CH_2Cl_2. After purification and separation into aliphatic and aromatic fractions, both types of sub-samples were injected on a GC-MS (1800 A, Hewlett Packard). Hydrocarbons were quantified using a mixture of perdeuterated hydrocarbons added to the samples prior to extraction. For acid-soluble metal fraction, the acidified samples were filtered (<0.45 µm) and the filtrate was analysed with an ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000. A quality control was performed using test samples. The whole analysis procedure is described in details by Rocher et al. (2003) for hydrocarbons and by Azimi et al. (2003) for metals.

Quality control procedures

Hydrocarbons. Each step of the whole procedure has been separately investigated. Laboratory and field blanks, consisted of a Milli-Q water solution and a prepared bottle filled with Milli-Q water solution transported to the field, respectively, were treated in the same way as samples. In addition, analytical blanks were included. Both laboratory and field blanks were generally between 5 and 10 % of the concentrations in the samples. The certified material SRM 1941a (U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20 899, USA), which presents certified values for aromatic hydrocarbons, was used to evaluate the Soxwave extraction efficiency. Depending upon the hydrocarbon selected, the percentage of recovery ranged between 58 and 138 %. These results, quite similar to those of Evans et al. (1990), i.e. 83 and 131 %, have been calculated using the indicative values given by NIST. In order to evaluate the liquid-liquid extraction efficiency, we used Florida TPH mix (NSI Environmental Solutions), which is a mixture of 17 dissolved aliphatic hydrocarbons from C10 to C40. The percentage of recovery was 96 ? 15 % (average ? standard deviation).

Heavy metals. The validation procedure of heavy metal determination presents 3 steps using laboratory blanks (LB), field blanks (FB) and samples certified for trace metals. LB were chosen as the 1 % nitric acid solution while FB consisted of 50 ml of a 1 % nitric acid solution transported to the field. Both LB and FB are below the sample concentration values for all heavy metals, except for Cd and Cr, showing that material cleaning and sampling treatment procedures have no significant effect on heavy metals analysis. So for Cd and Cr we assumed that estimated fluxes are overestimations. The accuracy of the analytical results was verified using 2 samples certified in dissolved trace. For some elements (Cd, Cu, Fe and Na), deviation between measured and certified values are less than 10 %. In the Pb case, there is a relatively high deviation between certified and measured values (54 %) for low concentrated samples but this level is ten times lower than 90 % of measured values at the Coulommiers site. For other elements, the deviation is between 15 and 25 % but measured concentrations are included in the uncertainty interval given for the certified values. Therefore, analytical conditions are considered as validated for atmospheric trace metal analysis.

Results and discussion

Pollutant fluxes

Hydrocarbon and metal pollutant fluxes presented in the next sections are calculated by summing pollutant fluxes collected both in the particulate and dissolved fractions for AHs and PAHs and in the acid-soluble fraction for HMs.

Spatial variability

Figure 2 shows the annual deposition fluxes ($mg.m^{-2}.y^{-1}$) of hydrocarbon and metal pollutants. For hydrocarbons, aliphatic and aromatic compounds are distinguished. Total AHs are the sum of more than 20 n-alkanes, i.e. from n-C8 to n-C33, and two isoprenoids prystane and phytane. Total PAHs are the sum of the 16 PAHs selected from the priority list of the US-EPA. For metallic pollutants Al and Fe and trace heavy metals (THMs) are distinguished. The first group (Al and Fe) fluxes are calculated by the summation of both Al and Fe fluxes while THM ones are the sum of the fluxes of the 13 following elements: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, Sr, V, Ti and Zn. For each type of pollutants (total AHs, total PAHs, Al and Fe, total THMs), annual deposition fluxes are calculated by aggregating total deposition fluxes calculated over the whole sampling period.

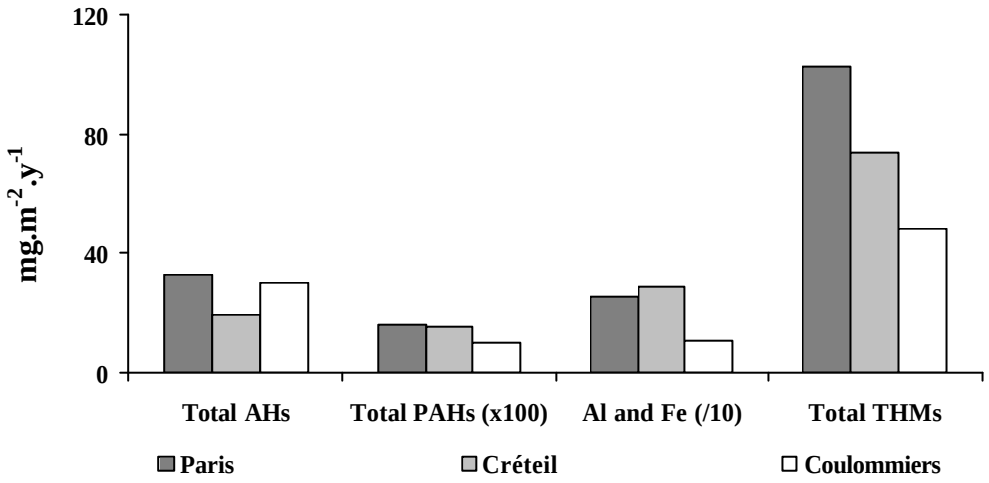


Figure 2. Annual atmospheric deposition fluxes ($mg.m^{-2}.y^{-1}$) of Total AHs, total PAHs, Al and Fe and total THMs measured at Paris, Créteil and Coulommiers.

Total AHs. Fluxes measured at Paris, Créteil and Coulommiers reach 33, 19 and 30 $mg.m^{-2}.y^{-1}$, respectively (Figure 2). The Paris flux level is the highest among the 3 sites. This result underlines the impact of a densely populated area, including both residential heating and heavy road traffic, on total AH atmospheric depositions. A similar impact was observed in particulate fallout in Alexandria (Egypt) (Aboulkassim and Simoneit, 1995) and in airborne particles in the La Plata area (Argentina) (Colombo et al., 1999). The Coulommiers flux level is close to the Paris one. Nevertheless, we assume that, on the contrary to the Paris case, aliphatic hydrocarbons identified in this semi-urban site do not originate from anthropogenic activities. Surprisingly, the atmospheric depositions of total AHs at the Créteil site are lower than those for Paris, though both sites are only 10 km far from each other.

Total PAHs. The total PAH levels show quite similar values at both urban sites since the annual deposition fluxes of these pollutants reach 161 and 153 $\mu g.m^{-2}.y^{-1}$ for Paris and Créteil, respectively (Figure 2). This deposition level appears to be within the same range than most of urban areas. Indeed, Manoli et al. (2000) reported total PAH fluxes ranged from 73 to

401 µg.m^{-2}.y^{-1}, in 1997, in an urbanised site in Northern Greece. Similarly, deposition fluxes of 230 and 363 µg.m-2.y-1 were observed in Texas and Miami, respectively (Lang et al., 2002; Park et al., 2001). Therefore, total PAH deposition fluxes appear to present similar level in several urban areas of the north hemisphere. The annual deposition flux in the semi-urban site (Coulommiers) is 100 µg.m^{-2}.y^{-1}, i.e. 40 % lower at 50 km from Paris and Créteil sites. This result reflects the importance of urban areas as a source of PAHs and the decline in PAH depositions outside of urban areas.

Al and Fe. Deposition fluxes of Al and Fe are very close at both urban sites but lower at the semi-urban one (Figure 2). Values reach 258, 291 and 107 mg.m^{-2}.y^{-1} at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Similar results were previously obtained in this urban site since Azimi et al. (2003) reported a total Al and Fe flux of 234 mg.m^{-2}.y^{-1} at Créteil during a 6-month campaign in 2000. The flux determined at the remote site is also in good agreement with the data range reported in the literature, i.e. 33 to 139 mg.m^{-2}.y^{-1} (Azimi et al., 2003; Kim et al., 2000). Therefore, a constant atmospheric deposition flux is observed for at least a 3-year period. The relative increase of 140 % between Coulommiers and Paris (170 % between Coulommiers and Créteil) suggests that acid-soluble Al and Fe mainly originate from anthropogenic activities. Moreover, the highest flux obtained at Créteil even suggests that these elements are mainly emitted by stationary sources, i.e. waste incinerators or power plants, and not by residential heating or road traffic, which are the main sources in Paris centre.

Total THMs. Total annual heavy metal flux at Paris centre is estimated at 103 mg.m-2.y-1. This flux is higher, by a factor of 1.5 and 2, than those for Créteil and Coulommiers (Figure 2). Similar flux values have been previously reported in urban areas, ranging from 28 to 131 mg.m^{-2}.y^{-1} (Golomb et al., 1997; Guieu et al., 1997). On the contrary, the flux measured at the Coulommiers site is higher than fluxes previously obtained at other rural areas. For examples, values ranged from 27 to 29 mg.m^{-2}.y^{-1} were reported in the North Sea area (Belgium) and near the Great Lakes in the United-States of America (Injuk et al., 1998; Sweet et al., 1998). Differences between the 3 sites (Paris, Créteil and Coulommiers) are probably due to differences in their anthropogenic activities. Presumably, high density of urban and industrial sources in the Paris conurbation is responsible for the high fluxes measured at Paris, and, to a lesser extent, at Créteil. Moreover, it seems that the highest flux obtained at the Paris site indicates road traffic and/or residential heating as the main sources of these elements.

Seasonal variability

Figure 3 presents seasonal variations of total AHs, total PAHs, Al and Fe and total THMs. Results obtained during 11 months are grouped by quarters as followed: winter period from December to early March, spring from March to June, summer from early July to September and fall include late September to early November. All quarterly fluxes are calculated for 3-month periods whatever the sampling duration. In the next sections, cold period refers to fall and winter quarters and warm period refers to spring and summer quarters.

Total AHs. Similar seasonal trends are observed at the three sites of the Paris conurbation. Indeed, for the 3 sites, quarterly total AH fluxes during cold period, which range from 5.3 to 16.1 mg.m^{-2}.q^{-1}, are significantly greater (99 % confidence level) than those for warm period which range from 1.2 to 4.1 mg.m^{-2}.q^{-1} (Figure 3). Differences are found to be quite important since cold period fluxes are approximately 4.5, 2.5 and 3.6 times higher than those for warm period at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Such seasonal variations observed in the Paris area are in good agreement with previous studies carried out in other

countries. For example, experiments performed in the metropolitan area of Miami (USA) showed that winter flux was nearly twice as high as summer one (Lang et al., 2002).

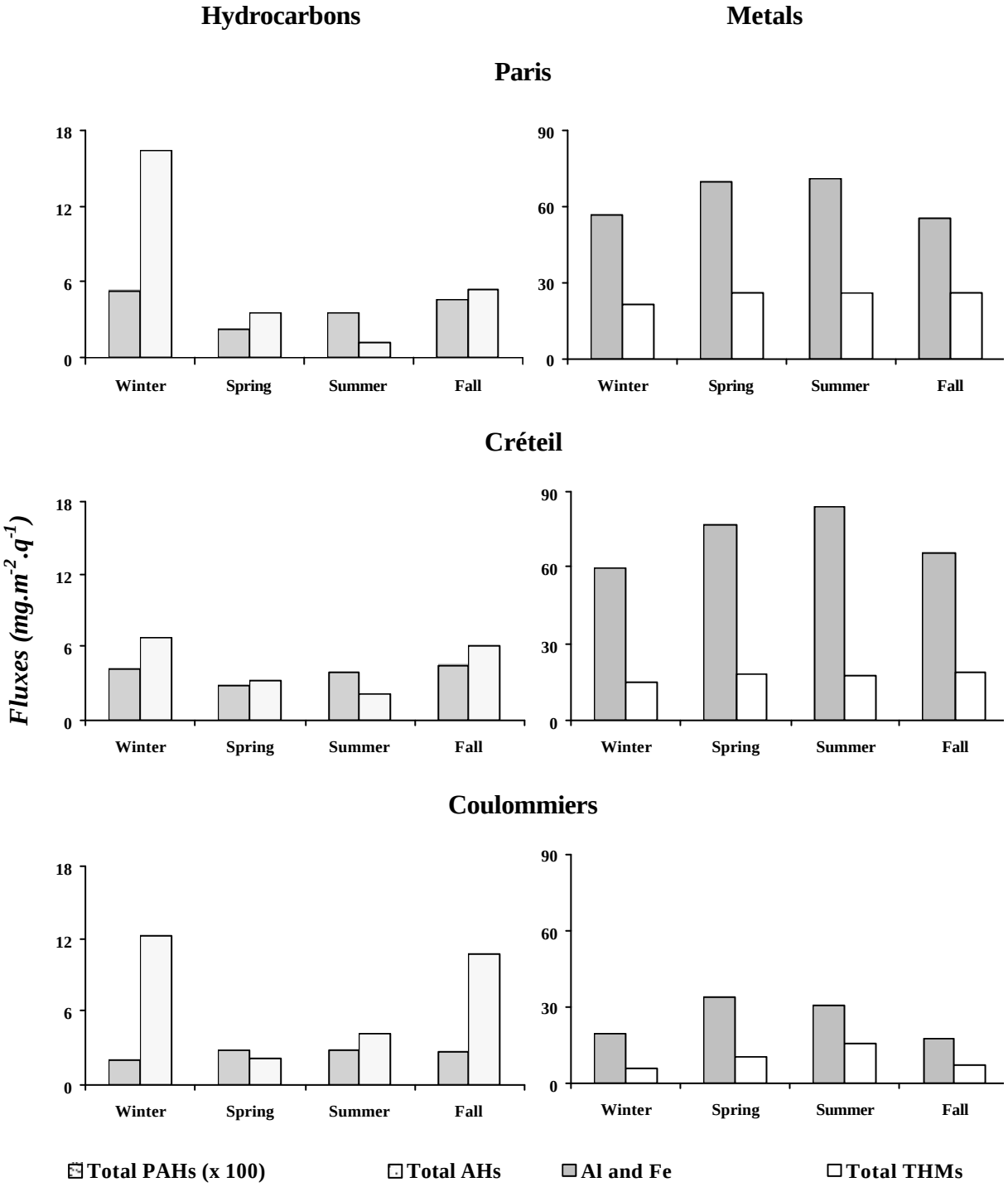


Figure 3. Quarterly atmospheric deposition fluxes ($mg.m^{-2}.q^{-1}$) of total AHs, total PAHs, Al and Fe and total THMs measured at Paris, Créteil and Coulommiers.

Total PAHs. Similar seasonal trends are observed at both urban sites. Indeed, during warm period, total PAH fluxes range from 23 to 36 and from 28 to 39 $\mu g.m^{-2}.q^{-1}$ at Paris and Créteil, respectively, whereas cold period fluxes range from 46 to 54 and from 42 to 45 µg.m-2.q-1 at the same sites (Figure 3). A seasonal difference is observed at both sites, since the cold period fluxes present total PAH values 1.5 greater than warm period ones. Our study confirms

previous results reported for urban sites (Halsall et al., 1997; Ollivon et al., 2002). Since the warm flux is mainly due to vehicular traffic and industrial activities, and that this flux is nearly steady throughout the whole year, the increase of PAH load in winter – evaluated at 41 % at Paris and 22 % at Créteil – is attributed to residential heating in the Paris area. This result confirms data reported by Ollivon et al. (2002) and Baek et al. (1991) about the contribution of residential heating to atmospheric emissions of total PAHs estimated at: 41 % in France, 36 % in the USA, 26 % in Sweden and 21 % in Norway. The total PAH flux observed at the Coulommiers site shows no clear seasonal variation: the cold period flux ranged from 20 to 27 $\mu g.m^{-2}.q^{-1}$ and warm period one from 28 to 28.5. Thus, It appears that residential heating occurring at Coulommiers do not contribute significantly to hydrocarbon atmospheric depositions and urban heating influence from Paris do not reach this semi-urban site.

Al and Fe. Deposition fluxes of Al and Fe range between 57-70, 60-84 and 19-34 $mg.m^{-2}.q^{-1}$ at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively (Figure 3). For these 3 sites, a slight increase in Al and Fe depositions occurs during warm period. Indeed, the aggregated fluxes reach 110, 120 and 37 during cold period and 140, 160 and 63 $mg.m^{-2}$ during warm period, at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Increasing factors during warm period are found to be nearly similar at both urban sites (1.27 and 1.33 at Paris and Créteil) and more important at semi-urban site (1.70 at Coulommiers). This increase is consistent with the observations established during 1990 at three Chesapeake Bay sites (Scudlark et al., 1994) and during 1994 in the North Sea area (Injuk et al., 1998). Higher concentrations of elements may be attributed to the higher loads of atmospheric dusts observed during spring and summer (Kaya and Tuncel, 1997). The rainfall amount and the higher surface moisture levels in fall and winter inhibit the generation of particles by resuspension of dusts. Although such crustal particles are not totally acid-soluble, they may release Al and Fe. Therefore, the greater increasing factor observed at Coulommiers should be associated with intensity of soil disturbance related to local agricultural practices.

Total THMs. Deposition fluxes of total THM range from 17 to 26 and from 15 to 26 $mg.m^{-2}.q^{-1}$ during warm and cold periods respectively at both urban sites (Figure 3). THMs present a steady atmospheric quarterly flux throughout the year without any significant variations. These elements are mostly (>95 %) non crustal (Kim et al., 2000). This result is induced by the fact that the major atmospheric sources of THMs, which are non ferrous metal refining, waste incineration and road traffic (Pacyna and Graedel, 1995), show quite constant emission fluxes throughout the year. At the semi-urban site, deposition fluxes of anthropogenic trace elements range from 10 to 16 and from 6 to 7 $mg.\ m^{-2}.q^{-1}$ during warm and cold periods, respectively. Thus, a seasonal variation appears, characterised by maximum deposition fluxes during warm period. Such behaviour confirms the soil disturbance at this location. Since anthropogenic activities are less important at Coulommiers, particles coming from resuspension of dust, which are an important source of many trace metals (Sweet et al., 1998), have an important influence on atmospheric depositions.

Pollutant fingerprints

Hydrocarbon fingerprint variability

Considering that aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions differ according to the production sources, investigation of the spatial and temporal variability of hydrocarbon fingerprints in bulk depositions allows to elucidate their origin. The aliphatic hydrocarbon indexes mainly allow the identification of biogenic and petrogenic sources, while PAH indexes are sensitive indicators of petrogenic and pyrogenic origins. In this section, spatial and

temporal variability of hydrocarbon fingerprints is discussed by only taking into account the distribution of the particulate phases of bulk depositions in order to increase the graphic readability. This eviction does not induce any information loss because both particulate and dissolved phases show quite similar hydrocarbon fingerprints.

Aliphatic hydrocarbons. As previously mentioned, n-alkanes ranged from n-C8 to n-C33 and two isoprenoids, pristane and phytane, are quantified. Figure 4 presents the relative distribution of n-alkanes and isoprenoids in particulate atmospheric fallout collected at the 3 sites during the winter, spring, summer and fall periods. Aliphatic distribution patterns are found to be quite similar at all sites: the distribution pattern is bimodal characterised by a very predominant hump peaked at around n-C27/n-C29/n-C31 – n-C29 being often the major hydrocarbon (Table 1) – and a minor hump centred on n-C17/n-C18/n-C20. Predominance of heavy n-alkanes (carbon number > 20) is also underlined by the light molecular weight (LMW) / high molecular weight (HMW) ratios which range from 0.04 to 0.5 (Table 1). Abundance of heavy n-alkanes and predominance of the n-C29, illustrated by n-C17/n-C29 ratios ranging from 0.03 to 0.71 (Table 1), indicate an important biogenic contamination, i.e. terrestrial plants, at both urban and rural sites (Colombo et al., 1989; Moreda et al., 1998). Biogenic origins for aliphatic hydrocarbons can also be demonstrated using the odd/even n-alkane predominance. This odd/even predominance can be quantitatively formulated by different specific indexes such as the n-C16 ratio (sum of n-alkanes / n-C16) or the carbon preference index (CPI) defined as the weighted ratio of odd to even carbon-numbered n-alkanes in the n-C8 to n-C33 range. The n-C16 ratio is usually large (around 50) in biogenic samples, due to the dominance of odd n-alkanes, and is lower (around 15) in petrogenic samples (Colombo et al., 1989). Values of CPI near unity are typical of petrogenic origin, while greater values (i.e. above 3 to 5) indicate a biogenic origin (Bomboi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Wang et al., 1997). Table 1 shows that all bulk deposition samples are characterised by great n-alkanes / n-C16 values, i.e. in the 30-201 range, and CPI values above unity. So, odd/even predominance confirms the marked contribution of biogenic inputs to aliphatic hydrocarbon contamination in atmospheric fallout collected at both urban and rural sites. This latter result is in good agreement with literature since many authors have identified the biogenic material – particularly cuticular waxes from vascular plants – as major component of aerosols collected in urban and rural areas (Gogou et al., 1996; Simoneit et al., 1991). Colombo et al. (1999) even estimated that, in urban area, plant material contributed as much as 34-96 % of the airborne particulate aliphatic hydrocarbons. Nevertheless, aliphatic distributions in bulk depositions collected in both urban sites also reveal an anthropogenic aliphatic hydrocarbon contamination. Indeed, atmospheric depositions sampled at Paris (winter and summer periods) and Créteil (spring period) exhibit a relatively elevated proportion of n-alkanes from n-C15 to n-C23 (Figure 4).

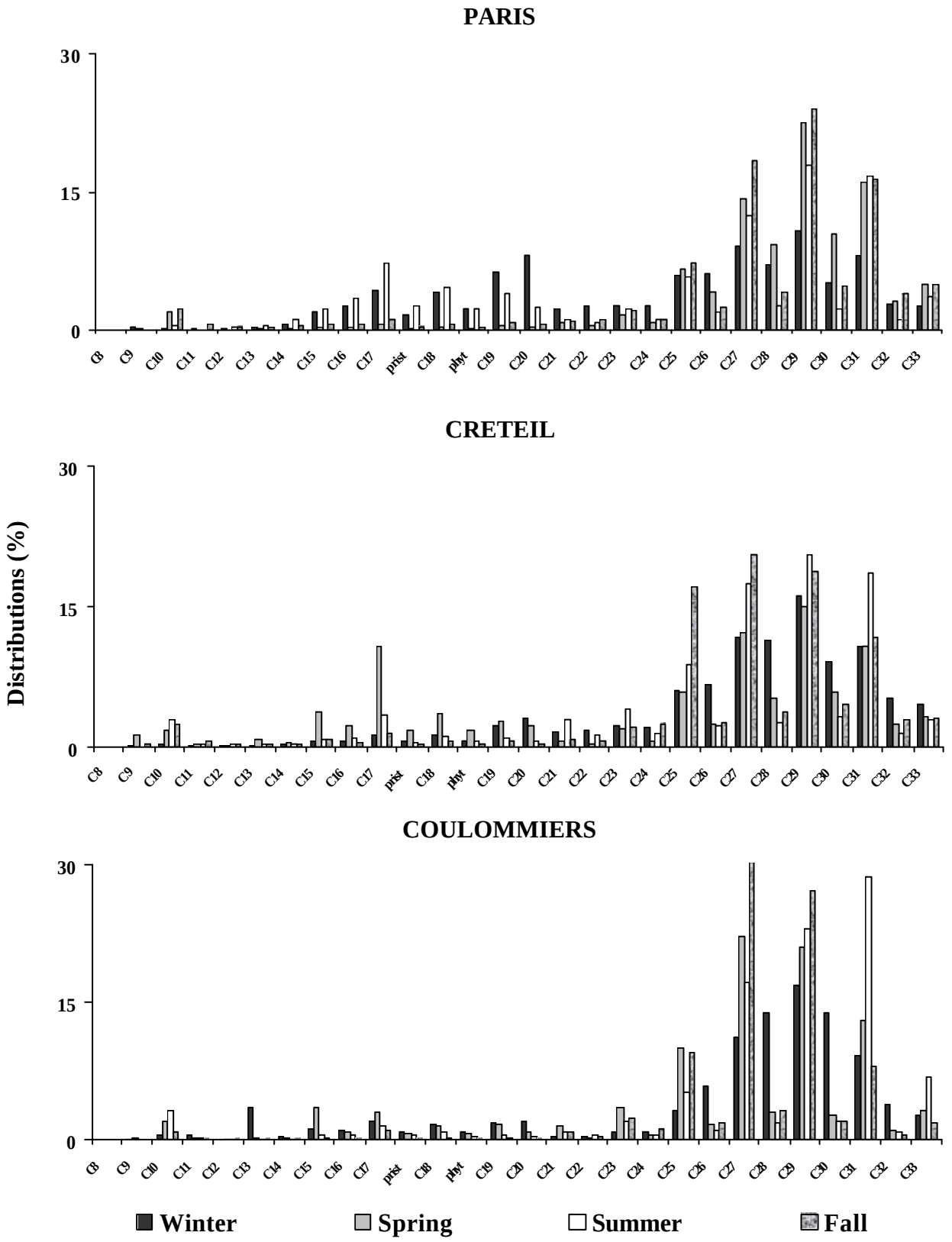


Figure 4. *N*-alkane distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season.

Abundance of these compounds indicates that unburned lubricating oils from road traffic exhaust are a significant contributor to aliphatic hydrocarbon contamination (Colombo et

al., 1989; Simoneit, 1985) in atmospheric depositions. In addition to resolved n-alkanes, gas chromatographic traces of aliphatic hydrocarbons are also characterised by an Unresolved Complex Mixture (UCM), i.e. the hump under the baseline on a chromatographic trace. The UCM is a complex mixture, extremely resistant to biodegradation, composed of numerous structurally complex isomers and homologous of branched and cyclic alkanes (Aboulkassim and Simoneit, 1995). The UCM is a common feature of the gas chromatograms of crude oils and some refined products such as lubricating oils (Colombo et al., 1989; Gough et al., 1992; Gough and Rowland, 1990). Therefore, the relative importance of UCM, expressed as the ratio of unresolved to resolved compounds (UCM/R), is commonly used as a diagnostic criteria for pollutant origins. In this work, according to seasons, UCM/R ratio values range from 2 to 10, 2 to 7 and 1 to 3 at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively (Table 1). These results confirm that at Paris and, to a lesser extent, at Créteil, petroleum inputs contribute to the aliphatic hydrocarbon contamination of bulk depositions. On the contrary, as previously highlighted using n-alkane distributions, these petroleum inputs are negligible in the semi-urban area, at Coulommiers.

An evolution of the aliphatic hydrocarbon fingerprints throughout the year has also been observed at the 3 sites. This seasonal variability is illustrated by the fluctuation of (1) the odd carbon-numbered n-alkane predominance and (2) the UCM abundance. The odd predominance is quantitatively formulated by the odd/R ratio (Figure 5), i.e. the mass ratio of odd carbon-numbered n-alkanes to total resolved aliphatic hydrocarbons.

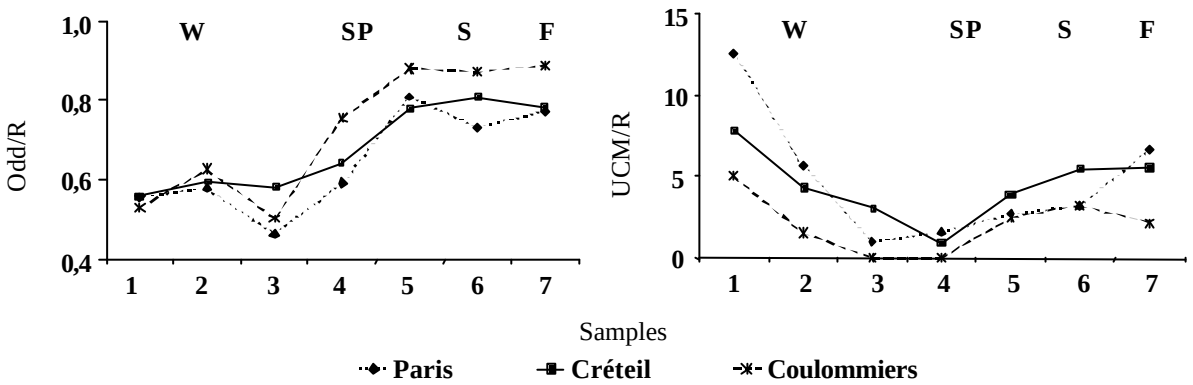


Figure 5. Temporal variation of odd/R and UCM/R ratios (see text for ratio definition) at Paris, Créteil and Coulommiers sites from December 2001 to October 2002. The number of sampling periods during each season depended on the rainfall amount of the considered seasons, which are presented by different layers (W = winter; SP = spring; S = summer; F = fall.).

For the 3 sites, the odd/R ratios display similar seasonal patterns. Values are low during winter period – ranged from 0.46 to 0.63 – reflecting the low relative contribution of biogenic sources during winter. These ratios strongly increase during spring until the values reach 0.78 to 0.88 and remain quite constant during summer and fall periods. This trend indicates a higher relative contribution of biogenic sources during spring, summer and fall seasons, when plants are more active. In urban areas, the relative abundance of UCM also exhibits seasonal patterns (Figure 5).

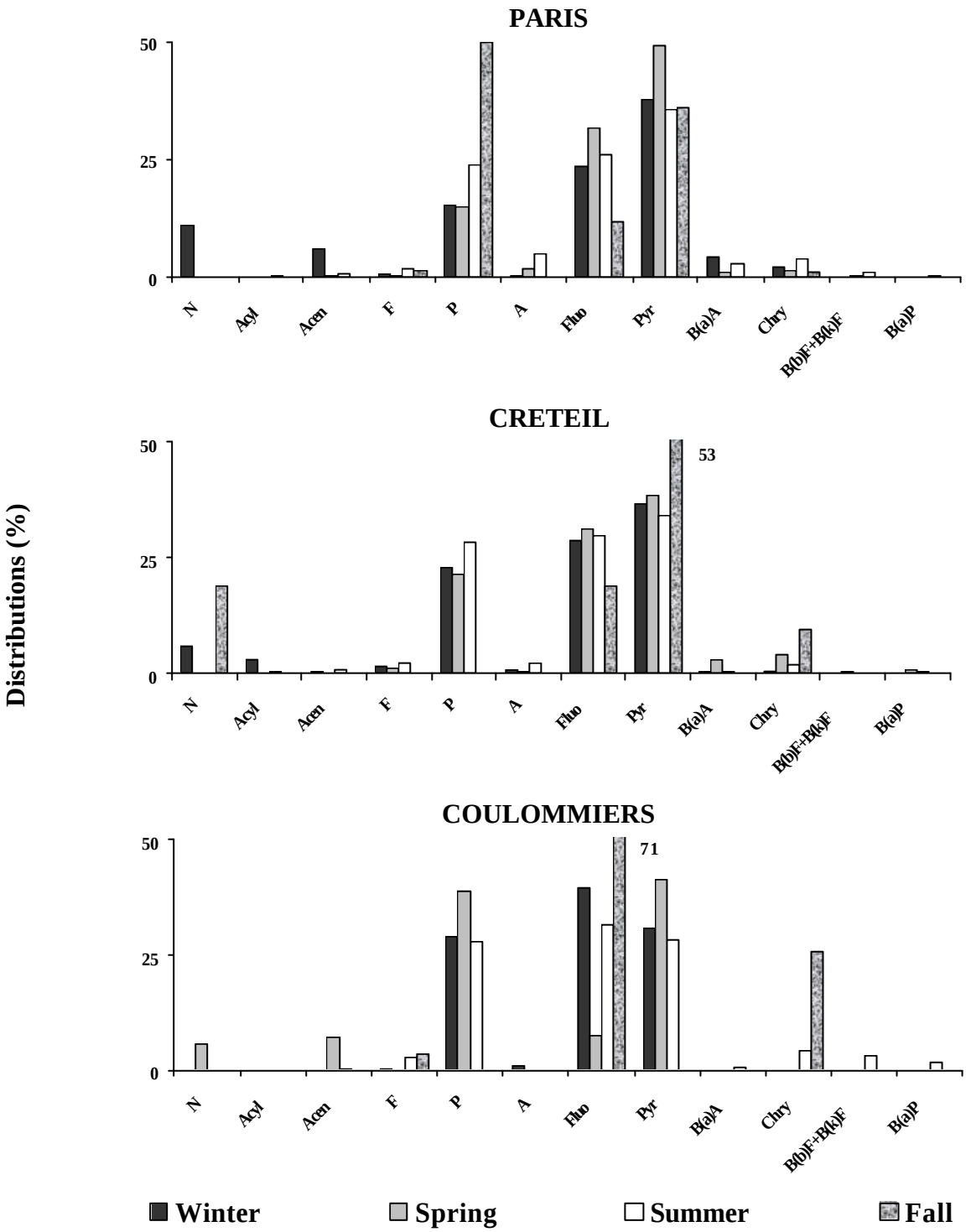
Table 1. Values of alkane and PAH indexes obtained for Paris, Créteil and Coulommiers sites during each season.

		Paris				Créteil				Coulommiers			
		Winter	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall
Alkanes	**MAH**	C29	C29	C29	C29	C29	C29	C29	C27	C29	C27	C31	C27
	LMW/HMW	0,48	0,05	0,45	0,09	0,12	0,50	0,14	0,10	0,20	0,19	0,10	0,04
	UCM/R	10	2	3	7	6	2	5	6	1	2	3	2
	CPI	1.30	2.19	3.31	3.46	1.38	2.52	4.46	3.67	1.21	5.60	7.23	8.10
	Odd/R	0,54	0,68	0,73	0,77	0,57	0,69	0,81	0,78	0,54	0,84	0,87	0,89
	Prist/phyt	0,70	0,98	1,10	1,64	0,80	0,99	0,85	0,83	1,01	0,96	1,53	1,29
	C18/phyt	1,78	2,21	2,02	2,42	1,98	1,89	2,12	1,75	1,74	2,06	2,13	2,42
	n-alkanes/C16	38	443	28	166	168	43	109	208	89	114	156	577
	C17/C29	0,40	0,03	0,40	0,05	0,08	0,71	0,17	0,08	0,12	0,14	0,06	0,04
PAHs	**MPAH**	Pyr	Pyr	Pyr	P	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Fluo	Pyr	Fluo	Fluo
	LMW/HMW	0,48	0,20	0,45	1,04	0,51	0,30	0,52	0,23	0,42	1,06	0,44	0,04
	Alk./Par.	0,35	0,05	0,11	0,04	0,34	0,08	0,15	0	0	0	0,03	0

For alkanes: MAH=major aliphatic hydrocarbon; LMW/HMW=light molecular weight (?20 carbons)/high molecular weight (>20 carbons); UCM=GC-SM unresolved complex mixture. **For PAH**: MPAH= major PAH; Pyr=pyrene; P=phenanthrene; Fluo=fluoranthene; LMW/HMW=light molecular weight (2-3 rings)/high molecular weight (4-6 rings); Alk./Par.=alkylated derivatives/parent compounds.

The UCM/R ratios show quite high values during the cold period and lower values during the warm. High values obtained during winter (median values = 10 and 6 at Paris and Créteil, Table 1) and, to a lesser extent, during fall (median values = 7 and 6 at Paris and Créteil, Table 1) reflect a quite strong contribution of aliphatic hydrocarbons from petrogenic sources during cold period. Inversely, low values obtained during spring-summer seasons (median values = 2-3 and 6-2 at Paris and Créteil, Table 1) confirm the low contribution of petrogenic inputs compared to biogenic inputs during warm period.

Aromatic hydrocarbons. The 16 individual parent PAHs of the priority list of the US-EPA and their alkylated derivatives are determined in particulate atmospheric depositions. Distributions of parent PAHs in particulate atmospheric fallout collected at the 3 sites during the winter, spring, summer and fall quarters are illustrated in the Figure 6 and values of origin indexes are summarised in the Table 1. Firstly, whatever the site or the season considered, aromatic distribution patterns are characterised by a dominance of heavy PAHs (4 to 6 aromatic rings). Indeed, except for the cases of Paris in fall and Coulommiers in spring, all LMW/HMW PAH ratios are below 0.5 (Table 1). This predominance of heavy compounds indicates a pyrolytic origin for PAH pollution since many authors have reported that the petrogenic contamination is characterised by the abundance of lower molecular weight PAHs, while higher molecular weight PAHs dominate in the pyrolytic contamination distribution (Soclo et al., 2000; Wang et al., 1999; Yang et al., 1998; Zheng and Wan, 1997). Secondly, phenanthrene (P), fluoranthene (Fluo) and pyrene (Pyr) are always identified as the most abundant compounds (Figure 6). According to the seasons, their sum accounts for 76 to 98 %, 72 to 92 % and 71 to 99 % of total PAHs at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Great predominance of these 3 compounds confirms the pyrolytic origin for aromatic pollutants in atmospheric depositions since they are commonly considered as typical pyrogenic products derived from high temperature condensation of lower molecular weight aromatic compounds (Khalili, 1995; Soclo et al., 2000). Impact of pyrolytic contamination is also suggested by the presence of chrysene (Chry) and benzo[a]anthracene (BaA) which are considered as markers of combustion processes (Moreda et al., 1998; Soclo et al., 2000). In order to distinguish between pyrolytic and petrogenic origins, the P/A and Fluo/Pyr concentration ratios can also be used. The P/A ratio is temperature dependent with high temperature processes being characterised by low P/A values and petrogenic contaminations leading to much higher P/A values. Therefore, two different categories have been defined: P/A >10 for the petrogenic sources and P/A <10 for the dominance of pyrolytic sources (Budzinski et al., 1997). Similar considerations can be applied to the Fluo/Pyr ratio. Concerning this latter index, values above unity indicate that the contamination by PAHs is due to combustion processes whereas values below unity indicate a petrogenic origin. These ratios suggest that atmospheric PAH not only originate from pyrolitic processes. Indeed, more than 90 % of P/A and Fluo/Pyr ratio values are above 10 and below unity, respectively, underlining the impact of petrogenic sources. The presence of alkylated derivatives in both urban sites, underlined by the alkylated derivative / parent compound ratios ranged from 0.04 to 0.35 and 0 to 0.34 at Paris and Créteil, confirms the contribution of petrogenic inputs to the atmospheric pollution. Indeed, PAHs from petrogenic inputs are generally abundant in alkylated homologues relative to their parent compounds, while combustion of fossil fuels yields PAHs generally poor in alkylated homologues (Yunker et al., 1996; Zheng and Wan, 1997).



N=naphthalene, Acyl=acenaphthylene, Acen=acenaphthene, F=fluorene, P=phenanthrene, A=anthracene, Fluo=fluoranthene, Pyr=pyrene, B(a)A=benzo[*a*]anthracene, Chry=chrysene, B(k)F=benzo[*k*]fluoranthene, B(b)F=benzo[*b*]fluoranthene, B(a)P=benzo[*a*]pyrene.

Figure 6. *PAH* distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season.

Finally, all over the year, the aromatic pollution in atmospheric deposition in the whole "Ile-de-France" region comes from a combination of petrogenic and pyrolytic inputs. Pyrolytic origin in this region may be linked to the high density of combustion sources in the Paris conurbation. Indeed, Paris conurbation has a heavy road traffic and, consequently, diesel and gasoline-powered vehicles emit great quantities of PAHs in the environment. Besides these

mobile sources, aromatic compounds are introduced in the environment through contamination by various kinds of fixed sources such as residential heating, industrial plants and industrial waste incinerators. Petrogenic contamination in atmospheric depositions may be linked to the emission of unburned lubricating oils by road traffic exhaust.

Metals fingerprint variability

Al and Fe. The distribution of Al and Fe shows that the Fe relative amount is the highest at Paris centre. Values of the Fe/Al ratio range from 1.99 to 2.10, from 1.36 to 1.82 and from 0.99 to 1.53 at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively (Table 2). Fe/Al ratios in the earth's surface are variable, depending on chemical enrichments. Consequently, different ratios for the upper continental crust are reported. For example, Wedepohl (1995) found 0.40 for the Fe/Al ratio while Taylor and McLennan (1995) reported 0.84.

Table 2. Values of Fe/Al ratios obtained for Paris, Créteil and Coulommiers sites during each season.

	Winter	**Spring**	**Summer**	**Fall**
Paris	1.99	1.85	1.97	2.10
Créteil	1.82	1.76	1.36	1.71
Coulommiers	0.99	1.19	1.28	1.53

The Fe/Al ratios measured at Paris, Créteil and Coulommiers are higher than Fe/Al ratios of pure crustal sources, indicating that both elements contained in the acid-soluble fraction of particles coming from atmospheric depositions have an anthropogenic source. At the Coulommiers site, the influence of crustal particles containing Al and Fe is enhanced since the ratios obtained at this location are closer to the earth crust ratio, i.e. 0.84 (Taylor and McLennan, 1995). Concerning the seasonal variation, an increase of Fe/Al ratios appears during fall and winter at both urban sites. Such changes indicate an increase of Fe atmospheric loads probably due to the occurrence of the residential heating in winter and, to a lesser extent, in fall.

THMs. Whatever the site or the season considered, THM relative abundance has the same global pattern. Indeed, Zn is identified as the most abundant element (Figure 7). Its relative abundance ranges from 42 to 51, 29 to 42 and 38 to 50 % at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Other main elements, which relative abundance range between 2 and 30 %, decrease in the following order Cu ? Mn > Pb ? Ba ? Sr > Ti. The six remaining elements (Cd, Co, Cr, Ni, V and Sb) present a relative abundance below 2 %. The seasonal pattern of heavy metal distributions does not show a clear difference at both urbanised sites. Such HM distribution pattern is likely to reflect the occurrence of the same sources through the year in urban areas. At the Coulommiers site, although the global pattern of the distribution do not change, the Mn and Cu relative distribution increase during the spring and summer and during summer and fall periods, respectively, while the Pb relative distribution decrease during summer period. It seems that the increase of crustal sources and agricultural activities during these periods influence locally the atmospheric deposition of Mn and Cu, respectively. The decrease of Pb can be attributed to the decrease of one of the sources of this element, e.g. the road traffic (Sternbeck et al., 2002; Weckwerth, 2001) since the air mass trajectories did not changed at this location during the whole year (the wind blew mainly from the west direction during the whole year), avoiding long range transport influences.

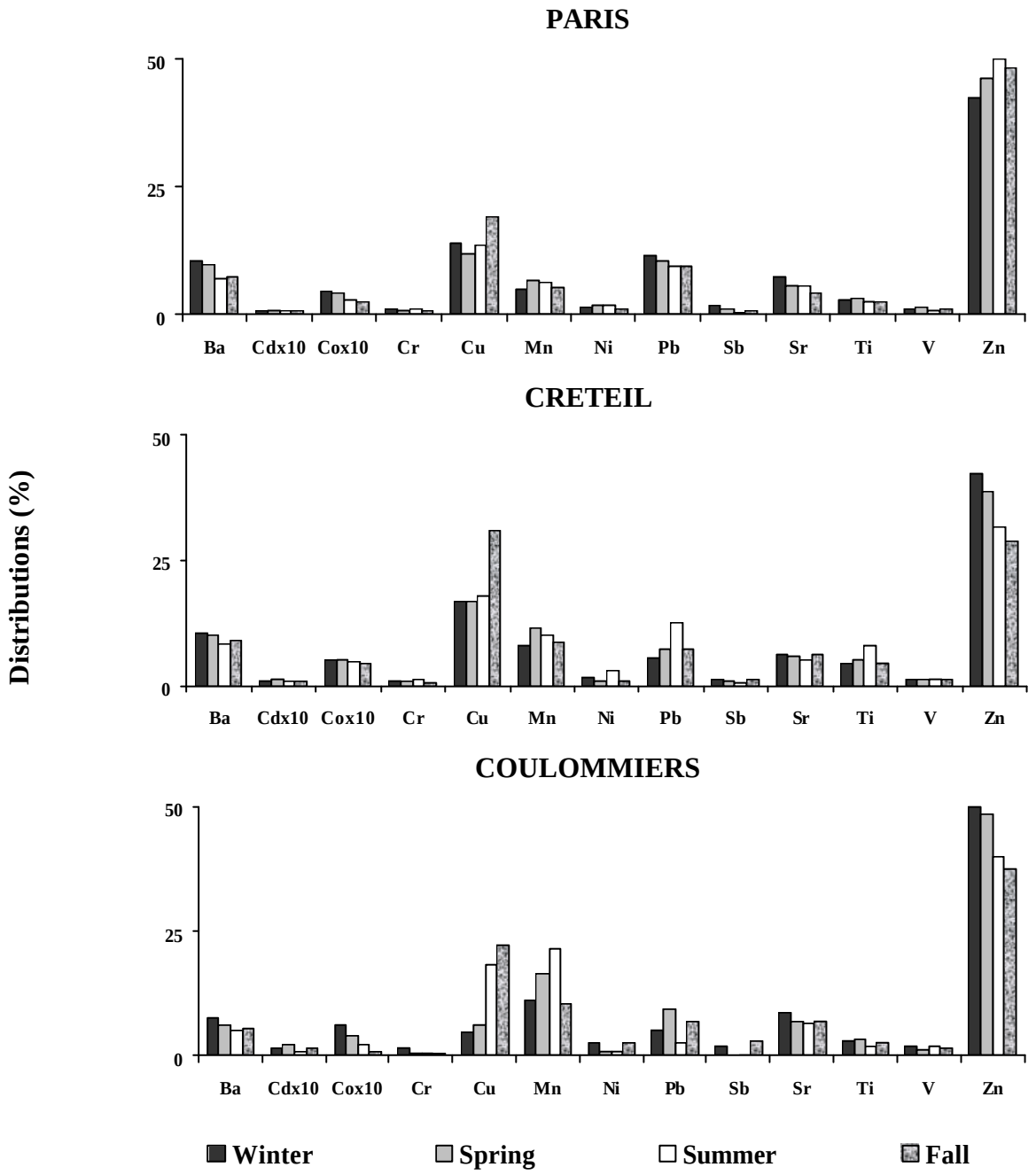


Figure 7. Trace heavy metal distribution in bulk deposition collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season.

To further identify common source for pollution–derived trace elements, principal components analysis (PCA) is performed with retention of principal components (PC) having eigenvalues >1. For each site, 6 factors are studied and Table 3 lists element loadings and explains variance for each factor.

Table 3. Factor analysis on atmospheric bulk deposition fluxes data-set.

	PAR						CRE						COU					
	Fac 1	**Fac 2**	**Fac 3**	**Fac 4**	**Fac 5**	**Fac 6**	**Fac 1**	**Fac 2**	**Fac 3**	**Fac 4**	**Fac 5**	**Fac 6**	**Fac 1**	**Fac 2**	**Fac 3**	**Fac 4**	**Fac 5**	**Fac 6**
Na	-	0,145	-	-	**0,606**	-	-	0,490	0,101	0,192	-	-	-	0,199	-	**0,508**	-	-
K	0,456	0,120	0,338	-	-	-	0,491	-	0,340	-	-	-	**0,896**	-	-	-	-	-
Rb	0,466	0,304	-	-	-	-	-	0,117	0,244	0,421	-	-	**0,806**	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	0,142	**0,712**	0,395	0,332	-	0,189	-	-	**0,911**	-	-	-	-	-
Ca	**0,505**	-	-	0,338	-	-	**0,774**	-	0,116	-	-	-	**0,917**	-	-	-	-	-
Sr	0,433	0,291	-	-	-	0,137	**0,734**	-	-	-	-	-	**0,951**	-	-	-	-	-
Ba	**0,550**	0,126	-	0,154	-	-	**0,741**	0,150	-	-	-	-	**0,672**	0,108	0,118	-	-	-
Ti	**0,893**	-	-	-	-	-	-	**0,678**	-	-	-	-	-	**0,924**	-	-	-	-
V	0,396	0,194	-	-	-	-	0,233	-	-	-	0,304	0,106	**0,786**	-	-	-	-	-
Cr	**0,554**	-	0,269	-	-	-	0,365	-	0,334	-	0,154	-	-	0,301	0,317	-	0,103	-
Mn	**0,739**	-	-	-	-	-	**0,900**	-	-	-	-	-	**0,973**	-	-	-	-	-
Fe	**0,729**	-	-	-	-	-	**0,872**	-	-	-	-	-	0,279	**0,674**	-	-	-	-
Al	**0,770**	-	-	-	-	-	0,276	0,472	-	0,102	-	-	-	**0,869**	-	-	-	-
Co	0,370	0,344	-	-	0,147	-	**0,666**	-	-	0,148	-	-	0,126	0,233	-	-	0,170	-
Ni	0,458	0,136	-	0,201	-	-	0,148	-	0,338	-	-	0,296	0,121	-	0,494	0,141	-	-
Cu	0,199	-	-	**0,579**	0,108	-	0,388	-	0,448	-	-	-	**0,588**	-	-	-	-	-
Zn	0,226	-	-	0,498	-	-	**0,634**	-	-	-	-	-	**0,752**	-	0,183	-	-	-
Sn	0,127	-	0,333	-	0,109	-	0,183	0,225	-	-	0,347	-	0,283	-	**0,572**	-	-	-
Sb	-	**0,788**	-	-	-	-	-	0,456	-	-	-	-	-	0,154	-	0,465	0,102	-
Zr	0,229	0,347	0,301	-	-	-	0,209	-	-	0,352	-	0,222	**0,516**	0,105	0,297	-	-	-
Pb	**0,683**	-	-	-	-	-	0,321	-	0,337	-	0,109	-	-	0,105	0,121	-	0,275	0,118
Cd	0,441	0,157	-	0,177	-	-	**0,593**	-	-	0,112	0,167	-	0,298	-	-	0,135	0,134	0,142
Ag	0,171	0,176	0,401	-	0,104	-	-	0,155	0,166	0,286	-	-	-	-	-	-	0,357	0,296
P	0,487	0,205	-	0,104	0,100	-	0,269	-	0,433	-	0,144	-	**0,923**	-	-	-	-	-
Li	0,224	0,350	0,396	-	-	-	-	**0,561**	-	0,241	-	-	**0,739**	-	-	-	0,101	-
S	0,240	0,127	0,499	-	-	-	-	**0,858**	-	-	-	-	**0,856**	-	-	-	-	-
Si	-	0,330	**0,545**	-	-	-	0,344	**0,517**	-	-	-	-	0,105	**0,751**	-	-	-	-
Eigenvalues	10,5	4,4	3,5	2,5	1,9	1,4	9,7	5,4	3,2	2,6	2,0	1,1	9,7	5,4	3,2	2,6	2,0	1,1
% Variance	39	16	13	9	7	5	36	20	12	10	7	4	36	20	12	10	7	4

The loads <0.1 are discarded and the significant values (>0.5) are printed in bold characters. The PCA shows that 6 factors are needed to explain 89, 89 and 92 % of the total

variance at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Moreover, it appears that for several elements, 2 or 3 factors have loading values >0.1 and even >0.3 showing that generally, trace elements have several potential sources, making the origin investigation more difficult. The first factor that explains most of the variance (ranged between 36 and 39 % for all sites) has high loadings for most of elements. At the Paris location, the latter comprises elements such as Ca, Ba, Ti, Cr, Mn, Fe, Al, Pb and, to a lesser extent, K, Rb, Sr, V, Co, Ni, Cd and P. At the Créteil site, the same result is obtained since the first factor has high loads for Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Zn, and Cd. It appears that a unique source specification for the first factor is not obvious. THMs may come from many different sources in urbanised areas, including vehicle emissions, industrial discharges and other activities. For example, Ba, Cd, Cu, Pb, Sb and Zn appear in gasoline, car components, oil lubricants, industrial and incinerator emissions (Alloway, 1990). Thus, a mix of numerous source rejects seems to occur in urban atmosphere since many elements are correlated to the same factor. The same result appears at the Coulommiers site which has less anthropogenic sources: the first factor has high loads for many elements (K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, etc.). This result, associated with the wind conditions, blowing mainly from the west direction (Garban et al., 2002), shows that this location is placed under the plume of the Paris conurbation activities which have a significant influence on atmospheric depositions of this site.

Concerning other factors of the PCA, at the Paris location, high loads are found for Si, S, Li, Ag, Sn, Cr and K on factor 3. Atmospheric Si is commonly considered as a crustal element but its current association with S and Cr and the fact that only the acid-soluble fraction is analysed suggests that emissions from incinerators and coal combustion may contribute to atmospheric Si in this region (Querol et al., 1996). At the Créteil site, these sources are represented by the factor 2 which has high loads in Si, S, Li, Sb, Ti, Ca and Na. At the Coulommiers site, the crustal influence of soil dust resuspension can be observed on the factor 2 which has significantly high loads for Si, Al and Fe. Thus atmospheric depositions of this area are under the influence of earth's dust resuspension as well as anthropogenic activities.

Conclusion

Atmospheric bulk depositions were sampled at 3 sites in the Paris area during 11 months. Collected samples were analysed for 27 aliphatic hydrocarbons, 16 aromatic hydrocarbons and 15 heavy metals using a combination of GC-SM and ICP-AES methods. Quantitative data on atmospheric pollutants show the difference in atmospheric depositions between the urban and the semi-urban sites in the "Ile-de-France" region, France. Presumably, high density of urban and industrial sources in the Paris conurbation is responsible for the high atmospheric deposition fluxes of all measured pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs and heavy metals) even elements usually considered as crustal (Al and Fe). The seasonal variability shows the increase of hydrocarbons, i.e. both aliphatic and aromatic, during fall and winter while the Al and Fe present higher deposition fluxes during spring and summer. This latter is most probably induced by the increase of atmospheric dust loads, whereas the winter hydrocarbon increase is attributed to residential heating. Trace heavy metals present no significant seasonal trend, since their sources are relatively constant through the year. The qualitative study performed on atmospheric deposition data enlightens the main sources of these pollutants. Aliphatic fingerprints suggest a marked contribution of biogenic inputs to aliphatic contamination in the whole Paris region and slight petroleum inputs in urban areas. Whatever the site or season considered, aromatic fingerprints are characterised by a great dominance of P, Fluo and Pyr. This predominance, associated with the ratio values of P/A and Fluo/Pyr, suggests the mixture of petrogenic and pyrolytic contamination in the whole "Ile-de-France" region. The heavy metal source investigation appears to be more difficult than with

hydrocarbons since for inorganic elements, specific ratios are less developed. However, such study underlines the presence of an anthropogenic Al and Fe sources in urban areas. The PCA shows that a mix phenomenon, occurring in urban atmospheres, is propagated over the whole region according to the meteorological conditions.

Acknowledgements

Authors are grateful to J.-L Colin, E. Bon and M. Lachaud for their scientific support. This work was financially supported by the PIREN-Seine research program (CNRS GDR 1067). The cooperation of P. Ansart (Cemagref) and the headmistress of the Ste Geneviève school (Paris) is fully acknowledged.

References

Aboulkassim T and Simoneit B. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and applications. Environ Sci and Technol 1995; 29: 2473-2483.

Alloway BJ. Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behaviour & Bioavailability. Wiley John and Sons, London, 1990, 339 pp.

Azimi S, Ludwig A, Thévenot DR and Colin J-L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Sci Total Environ 2003; 308: 247-254.

Baek SO, Field RA, Goldstone ME, Kirk PWW, Lester JN and Perry R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. Water Air Soil Pollut 1991; 60: 279-300.

Bilos C, Colombo JC, Skorupka CN and Rodriguez Presa MJ. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. Environ Pollut 2001; 111: 149-158.

Bomboi MT and Hernandez A. Hydrocarbons in urban runoff: their contribution to the wastewaters. Water Res 1991; 25: 557-565.

Bouloubassi I and Saliot A. Investigation of anthropogenic and natural organic imputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). Oceanol Acta 1993; 16: 145-161.

Colin JL, Jaffrezo JL and Gros JM. Solubility of major species in precipitation: factors of variation. Atmos Environ 1990; 25A: 537-544.

Colombo JC, Landoni P and Bilos C. Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. Environ Pollut 1999; 104: 305-314.

Colombo JC, Pelletier E, Brochu C and Khalil M. Determination of hydrocarbon sources using n-alcane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. Environ Sci Technol 1989; 23: 888-894.

Cortes DR, Basu I, Sweet CW and Hites RA. Temporal trends in and influence of wind on PAH concentrations measured near the Great Lakes. Environ Sci Technol 2000; 34: 356-360.

Desboeufs K, Losno R and Colin JL. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmos Environ 2001; 35: 3529-3537.

Evans KM, Gill RA and Robotham PWJ. The source, composition and flux of PAH in sediments of the river Derwent, Derbyshire, U.K. Water Air Soil Pollut 1990; 51: 1-12.

Garban B, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Chevreuil M and Ollivon D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. Atmos Environ 2002; 36: 5395-5403.

Garnaud S, Mouchel J-M, Chebbo G and Thévenot DR. Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. TSM 2001; 5: 30-40.

Gogou A, Stratigakis N, Kanakidou M and Stephanou EG. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. Org Geochem 1996; 25: 79-96.

Golomb D, Ryan D, Eby N, Underhill J and Zemba S. Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts Bay-I. Metals. Atmos Environ 1997; 31: 1349-1359.

Gough MA, Rhead MM and Rowland SJ. Biodegradation studies of unresolved complex mixture of hydrocarbons: model UCM hydrocarbons and aliphatic UCM. Org Geochem 1992; 18: 17-22.

Gough MA and Rowland SJ. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. Nature 1990; 344: 648-650.

Guieu C, Chester R, Nimmo M, Martin J-M, Guerzoni S, Nicolas E, Mateu J and Keyse S. Atmospheric inputs of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. Deep-Sea Res 1997; 44: 655-674.

Halsall CJ, Coleman PJ and Jones KC. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. Chemosphere 1997; 35: 1919-1931.

Injuk J, Van Grieken R and De Leeuw G. Deposition of atmospheric trace element into the North Sea : Coastal, ship, platform measurements and model predictions. Atmos Environ 1998; 32: 3011-3025.

Kaya G and Tuncel G. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. Atmos Environ 1997; 31: 3985-3998.

Khalili NR. PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. Atmos Environ 1995; 29: 533-542.

Kim G, Scudlark JR and Church TM. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. Atmos Environ 2000; 34: 3437-3444.

Lang Q, Zhang Q and Jaffé R. Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. Chemosphere 2002; 47: 427-441.

Lawlor AJ and Tipping E. Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. Environ Pollut 2003; 121: 153-167.

Maneux E, Grousset FE, Buat-Ménard P, Lavaux G, Rimmelin P and Lapaquellerie Y. Temporal patterns of the wet deposition of Z, Cu, Ni, Cd and Pb: the Arcachon lagoon (France). Water Air Soil Pollut 1999; 114: 95-120.

Manoli E, Vousta D and Samara C. Chemical characterisation and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. Atmos Environ 2002; 36: 949-961.

Moreda JM, Arranz A, Fdez De Betono S, Cid A and Arranz JF. Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. Sci Total Environ 1998; 220: 33-43.

Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-Massei A and Garban B. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. Atmos Environ 2002; 36: 2891-2900.

Pacyna JM and Graedel TE. Atmospheric emissions inventories: status and prospects. Annu Rev Energy Environ 1995; 20: 265-300.

Park JS, Wade TL and Sweet S. Atmospheric distribution of poluycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. Atmos Environ 2001; 35: 3241-3249.

Querol X, Lopez-Soler A, Fernandez-Turiel J-L, Juan R and Ruiz CR. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. Fuel 1996; 75: 821-838.

Rocher V, Azimi S, Moilleron R and Chebbo G. Biofilm in combined sewer: wet weather pollution source or/and dry weather pollution indicator? Water Sci Technol 2003; 47: 35-43.

Sandroni V and Migon C. Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. Chemosphere 2002; 47: 753-764.

Schauer JJ, Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA and Cass GR. Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds As Tracers. Atmos Environ 1996; 30: 3837-3855.

Scudlark JR, Conko KM and Church TM. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. Atmos Environ 1994; 28: 1487-1498.

Simoneit BRT. Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliation. Int J Environ Anal Chem 1985; 22: 203-233.

Simoneit BRT, Sheng G, Chen X, Fu J, Zhang J and Xu Y. Molecular markers study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. Atmos Environ 1991; 25A: 2111-2129.

Soclo HH, Garrigues P and Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marin sediments: case studies in Cotonou (benin) and Aquitaine (France) areas. Mar Pollut Bull 2000; 40: 387-396.

Sternbeck J, Sjodin A and Andreasson K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. Atmos Environ 2002; 36: 4735-4744.

Sweet CW, Weiss A and Vermette SJ. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the great lakes. Water Air Soil Pollut 1998; 103: 423-439.

Taylor SR and McLennan SM. The geochemical evolution of the continental crust. Rev Geophys 1995; 33: 241-265.

Wang Z, Fingas M, Landriault M, Sigouin L, Feng Y and Mullin J. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. J chromatogr 1997; 775: 251-265.

Wang Z, Fingas M and Page DS. Oil spill identification. J Chromatogr 1999; A 843: 369-411.

Weckwerth G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambiant air of Cologne (Germany). Atmos Environ 2001; 35: 5525-5536.

Wedepohl KH. The composition of the continental crust. Geochem Cosmochem Acta 1995; 59: 1217-1232.

Yang HH, Lee WJ, Chen SJ and Lai SO. PAH Emission From Various Industrial Stacks. J Hazard Mater 1998; 60: 159-174.

Yunker MB, Snowdon LR, Macdonald RW, Smith JN, Fowler MG, Skibo DN, Mclaughlin FA, Danyushevskaya AI, Petrova VI and Ivanov GI. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents seas. Environ Sci and Technol 1996; 30: 1310-1320.

Zheng M and Wan T. Characterisation of the non volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abundance and origin. Atmos Environ 1997; 31: 227-237.

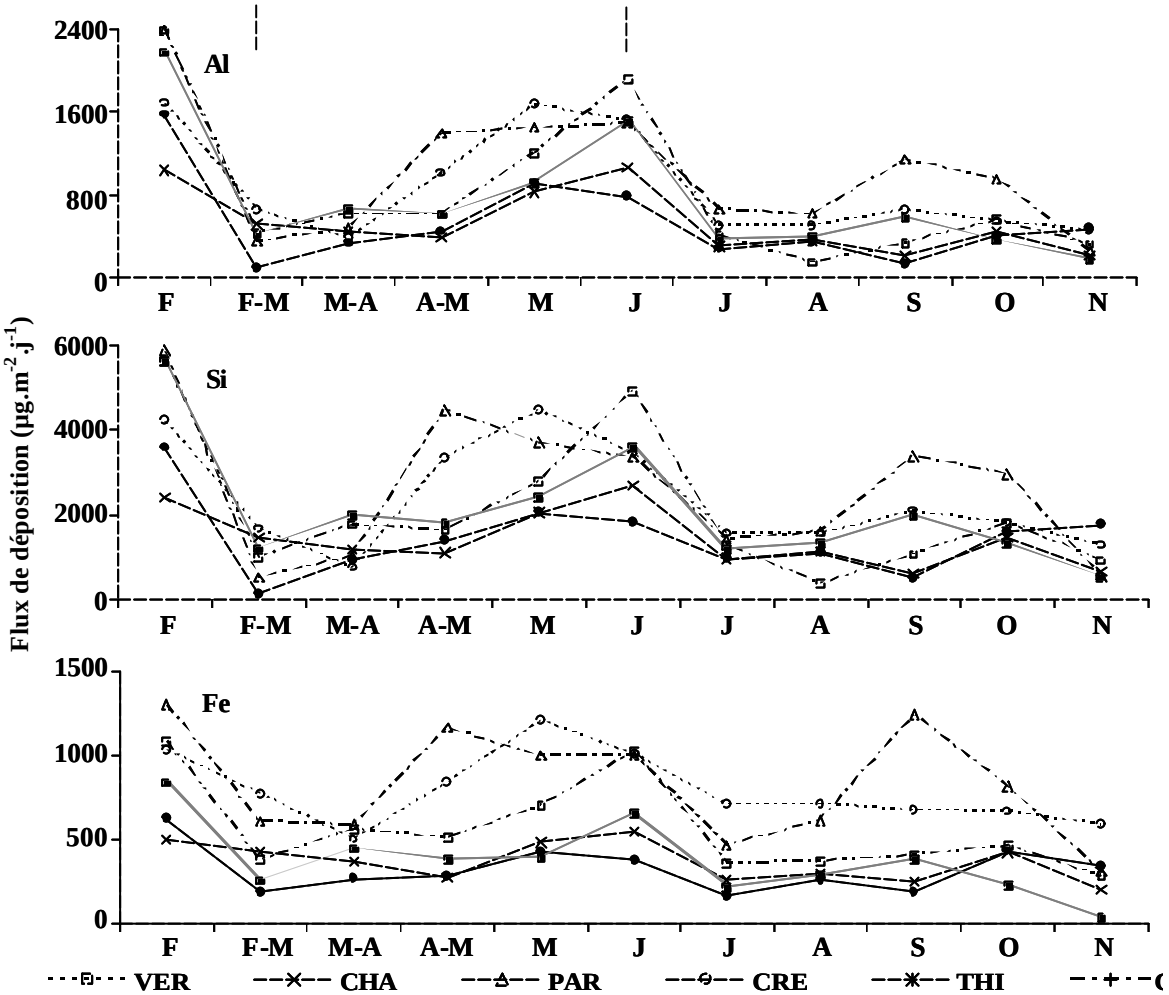
Les principales conclusions de cette collaboration peuvent être scindées en deux parties. La première partie concerne les variations spatiales et temporelles des flux de déposition des éléments et composés étudiés (hydrocarbures et éléments minéraux) et la seconde porte sur la détermination de leur origine.

Ainsi, l'étude de la variation spatiale a montré que le centre urbain de Paris se comporte comme une source pour de nombreux éléments et composés. En effet, les flux totaux des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et éléments minéraux, compris respectivement entre 19-33 $mg.m^{-2}.an^{-1}$, 99-161 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ et 48-103 $mg.m^{-2}.an^{-1}$ ont présenté les valeurs les plus élevées sur le site de Paris. De plus, une décroissance des flux de déposition de ces micropolluants est visible selon la distance au centre urbain. La variation temporelle a montré l'impact du chauffage urbain, estimé à 40 % à Paris et 20 % à Créteil, sur les flux de déposition hivernaux des hydrocarbures aromatiques. Pour les éléments minéraux, une augmentation des flux d'Al et Fe au printemps et en été est visible, probablement imputable à une augmentation des charges atmosphériques de poussières terrigènes durant ces périodes. Cependant, ces variations saisonnières, observables pour la fraction collectée de façon mensuelle, n'ont pas été observées pour la fraction totale, collectée de façon hebdomadaire.

L'étude qualitative effectuée sur les métaux et les hydrocarbures a permis de montrer que les hydrocarbures aliphatiques avaient des origines principalement biologiques sur la région parisienne avec un impact plus marqué des apports pétroliers sur les zones urbaines. Les signatures aromatiques, caractérisées par une prédominance du Phénanthrène (P), du Fluoranthène (fluo) et du Pyrène (P), associée à des valeurs de ratio Phénanthrène sur Anthracène (A) supérieures à 10 et Fluoranthène sur Pyrène inférieures à l'unité, montrent un mélange des apports pétroliers et pyrolytiques sur l'ensemble de la région. Concernant les éléments inorganiques, l'étude statistique a montré un phénomène de mélange se produisant au dessus des centres urbains, se déplaçant avec les masses d'air sur le reste de la région et ne permettant pas une détermination spécifique des origines, hormis la distinction anthropique/terrigène.

✍ *Etude des retombées atmosphériques d'éléments minéraux sur l'ensemble des sites*

La deuxième étape de l'élargissement du champ d'étude concerne les variations temporelles des flux de déposition des éléments inorganiques sur les six sites de collecte de la région parisienne. La Figure 30 présente l'évolution temporelle des flux de retombées atmosphériques d'Al, Si et Fe dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble) à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers obtenus lors des collectes mensuelles entre février et novembre 2002 avec représentation des principaux phénomènes sahariens observés sur la région Ile-de-France grâce aux images satellites (Meteosat). Les flux de déposition de ces éléments, compris entre 102-2390, 148-5845 et 47-1297 $\mu g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement pour Al, Si et Fe semblent présenter une variation saisonnière qui n'apparaissait pas clairement lors de l'étude des dépôts hebdomadaires. Cette variation, caractérisée par des flux plus élevés au printemps (d'avril à juin) est plus marquée dans le cas de Al et Si. Pour ces éléments, les flux de déposition printaniers sont significativement ($? = 0,05$) supérieurs aux flux estivaux et automnales avec des facteurs compris respectivement entre 2-7 et 2-5 suivant les sites pour Al et Si. Néanmoins, l'absence de données hivernales sur les flux de retombées atmosphériques de la fraction totale de ces éléments, qui semblent présenter des valeurs élevées, ne nous permet pas de confirmer l'augmentation des flux uniquement durant les périodes chaudes (printemps et été) relevée lors de l'étude de la fraction acido-soluble.



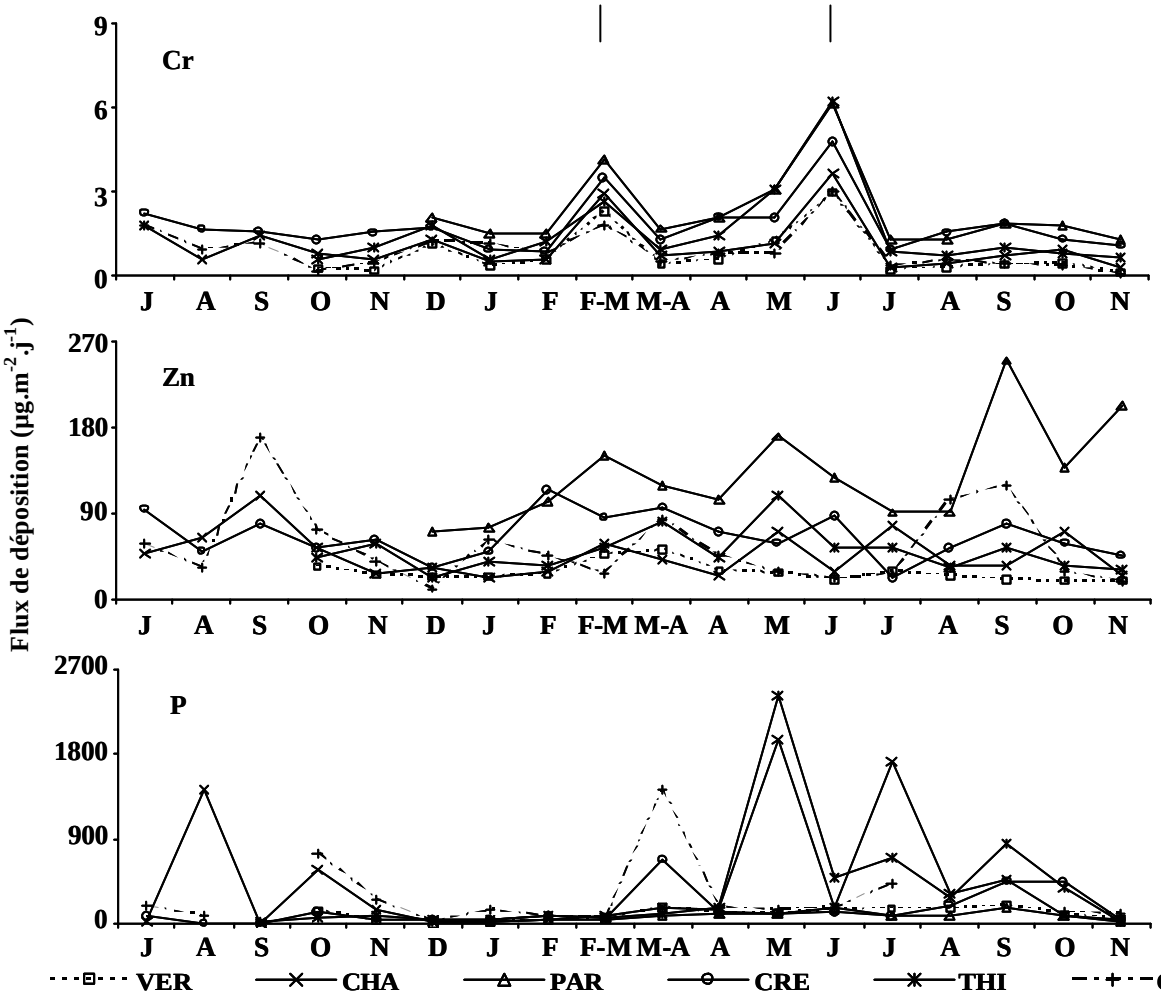
VER = Versailles ; CHA = Chatou ; PAR = Paris ; CRE = Créteil ; THI = Thiais ; COU = Coulommiers

Figure 30. Evolution temporelle des flux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) de retombées atmosphériques d'Al, Si et Fe collectées de façon mensuelle entre février et novembre 2002 dans la fraction totale (fraction insoluble et acido-soluble) à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers avec représentation (---) des principaux phénomènes sahariens.

De plus, les variations d'Al et Si semblent similaires entre les différents sites. En effet, les flux de déposition d'Al et Si sont significativement corrélés (? = 0,05) entre tous les sites alors que dans le cas du Fe, il apparaît des cas présentant une absence de corrélation significative (par exemple entre les sites de Versailles et ceux de Chatou, Créteil Paris et Coulommiers). Cependant, tous les éléments sont apparus significativement corrélés (? = 0,05) sur chaque site. Ces résultats montrent une origine commune de ces trois éléments sur chaque site, et donc sur toute la région, avec toutefois d'autres apports ponctuels dans le cas du Fe. L'influence des phénomènes sahariens sur la région Ile-de-France, déterminé par l'étude d'images satellite, semble montrer une influence mitigée sur les flux de déposition de ces trois éléments. Ainsi, le premier phénomène, repéré les 12 et 14 mars 2002 ne semble pas influencer les flux de déposition d'Al, Si et Fe alors que le second phénomène, observé les 19, 20 et 21 juin 2002 semble induire une augmentation des flux de déposition de ces trois éléments sur l'ensemble des 6 sites de collecte.

La Figure 31 présente l'évolution temporelle des flux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) de Cr, Zn et P obtenus dans la fraction acido-soluble des retombées atmosphériques des sites de Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers entre juillet 2001 et novembre 2002 avec représentation

des principaux phénomènes sahariens. Quel que soit le groupe d'élément considéré, il n'apparaît aucune variation significative (? = 0,05) des flux de déposition des retombées atmosphériques en fonction des saisons (suivant le test «t » de Student de comparaison des moyennes des flux de chaque saison).



VER = Versailles ; CHA = Chatou ; PAR = Paris ; CRE = Créteil ; THI = Thiais ; COU = Coulommiers

Figure 31. Evolution temporelle des flux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) de retombées atmosphériques de Cr, Zn et P collectées de façon mensuelle entre juillet 2001 et novembre 2002 dans la fraction acido-soluble à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers avec représentation (──) des principaux phénomènes sahariens.

Comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude des collectes hebdomadaires, l'évolution temporelle des flux de Cr est similaire sur l'ensemble des six sites puisque les flux sont significativement corrélés (? = 0,05). Ce comportement, identique sur toute la région, observé pour d'autres éléments tels Sn, Mg et Na, montre que ces éléments sont soumis aux mouvements de masses d'air similaires sur toute la région avec une présence homogène au sein de celles-ci. Ce résultat exclut donc la présence de sources ponctuelles majeures d'un de ces éléments à proximité d'un ou plusieurs sites de collecte. De plus, l'étude des apports sahariens sur la région semble montrer une influence des apports à longue distance sur les flux de Cr sur l'ensemble des 6 sites de la région Ile-de-France.

Dans le cas du zinc, l'évolution temporelle des flux de déposition semble montrer une fluctuation similaire pour l'ensemble des sites avec des valeurs de rapports d90/d10 compris entre 2 et 5 pour tous les sites. Néanmoins, ces flux sont marqués par des apports distincts et

ponctuels sur chaque site. En effet, les valeurs des premiers et derniers déciles sont comprises entre 20-42, 25-73, 79-196, 42-95, 31-71 et 21-109 $\mu g.m^{-2}.j^{-1}$ respectivement à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers, montrant des amplitudes de variation différentes. De plus, il n'apparaît aucune corrélation significative (? = 0,05) entre les flux des différents sites. Ce comportement est visible pour la majorité des éléments étudiés (Ba, Cd, Co, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Sr, Ti, V, Zn).

Enfin, le phosphore montre une évolution temporelle marquée par des variations locales différentes. Les valeurs des premiers et derniers déciles des flux de déposition, comprises entre 11 et 1520 suivant les sites, induisent des rapports d90/d10 de 5, 105, 14, 24, 39 et 10 respectivement à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers. Ces fortes variations des quantités de déposition, indiquent que cet élément, de même que le Ca et le K qui ont des comportement similaires, sont majoritairement soumis à des apports locaux.

I.1.2 Conclusion

L'étude de l'évolution temporelle des éléments organiques et minéraux sur la région parisienne fournit des informations sur l'origine des micropolluants. Pour les micropolluants organiques, nous avons d'une part quantifié les apports dus au chauffage urbain sur les flux de retombées atmosphériques des hydrocarbures aromatiques. Ces apports ont été estimés à 40 % à Paris et 20 % à Créteil ; cette influence est apparue comme négligeable à Coulommiers. Ces apports pyrolytiques d'hydrocarbures aromatiques sont cependant incrémentés pas des apports d'origine pétrolière sur l'ensemble de la région. L'investigation des origines des hydrocarbures aliphatiques a montré un mélange d'apports biologiques et pétroliers pour ces éléments.

Concernant les éléments métalliques, l'étude de l'évolution temporelle s'est effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons étudié les flux de retombées atmosphériques collectées sur un pas de temps hebdomadaire, permettant d'émettre les premières hypothèses sur l'origine des éléments. Ainsi, il est apparu que les éléments tels Cr, Mg, Na et Sn avaient des origines majoritairement en provenance des sources à longue distance comme par exemple les apports sahariens dans le cas du Cr, induisant des flux de déposition similaires sur l'ensemble de la région. L'évolution des autres éléments a montré la présence de sources ponctuelles impliquant des variations indépendantes sur chaque site. La seconde étape, constituée par l'étude des flux mensuels, nous a permis de constater que les flux des éléments Al, Si et Fe, intégrés sur ce pas de temps, varient de façon identique et suggèrent une origine commune sur l'ensemble de la région avec une influence mitigée des apports sahariens.

I.2 Evolution temporelle entre 1995 et 2002

L'étude de l'évolution temporelle des flux de déposition des retombées atmosphériques sur une longue période se base sur la comparaison de nos résultats avec ceux d'études antérieures menées au Cereve. Ainsi, Garnaud (1999) a étudié les flux de retombées atmosphériques du Cd, Cu, Pb et Zn sur trois des sites de la région parisienne que nous avons également utilisés (Chatou, Paris et Créteil) sur la période 1994-1997. Azimi *et al.* (2003) ont utilisé le site de Créteil afin d'étudier les flux de retombées atmosphériques de ces mêmes éléments en 1999-2000. Ainsi, en regroupant ces différents résultats avec ceux obtenus durant ce travail, nous avons étudié les variations temporelles des flux des retombées atmosphériques sur une période de 8 ans (de 1994 à 2002) sur la région Ile-de-France. Les résultats de cette comparaison ont été regroupés dans un article soumis pour publication dans la revue « *Chemosphere* ».

Chemosphere *Soumis*

DECREASE OF ATMOSPHERIC DEPOSITION OF HEAVY METALS IN AN URBAN AREA FROM 1994 TO 2002 (PARIS, FRANCE)

Sam AZIMI[1,*], Vincent ROCHER[1], Stéphane GARNAUD[2], Gilles VARRAULT[1] and Daniel R. THEVENOT[1]

[1] Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau la Ville et l'Environnement (Cereve), Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie, 61 Avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil Cedex, France.

[2] Mairie de Paris, Section de l'Assainissement, Cellule Contrôle des Eaux, 17 rue Delesseux, F-75019 Paris, France

[*]Corresponding author: tel: 33 (1) 45 17 16 20; fax: 33 (1) 45 17 16 27; e-mail: azimi@univ-paris12.fr, thevenot@univ-paris12.fr

Abstract

Total atmospheric deposition, i.e. both wet and dry ones, were sampled during three different sampling periods between 1994 and 2002. The aim of this study is to determine the temporal variation of the atmospheric deposition fluxes of four heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in an urban area (Paris region, France). The global pattern shows a decrease of the fluxes for most of elements during this period. Indeed, the atmospheric deposition fluxes measured in 2001-02 were lower than those measured during the 1994-97 period by factors reaching 16, 2.5, 4 and 7.5 at Créteil and 7, 1, 6 and 4.5 at Chatou for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively. The decreasing factors determined at the Paris site were 2.5 and 3 for Cd and Pb, respectively while Cu and Zn fluxes were slight similar during the whole studied period at the Paris location.

Keywords: bulk deposition, fluxes, Cd, Cu, Pb, Zn.

1 Introduction

Within the last decade, an intensive effort has been spent to determine the atmospheric trace element composition in both urban and rural areas (Garnaud *et al.*, 1999; Golomb *et al.*, 1997; Injuk *et al.*, 1998; Migon *et al.*, 1997; Vukmirovic *et al.*, 1997). Those previous works have revealed that the atmosphere is (1) an important pathway for transport of trace metals and (2) the major external input of bio-available heavy metals to the environment (Jacks, 1990). Such chemical properties have been recognised as potential threats to the environment and human health.

The urban atmosphere is submitted to large inputs of anthropogenic contaminants arising from both stationary (power plants, industries and residential heating) and mobile sources (road traffic) (Bilos *et al.*, 2001). According to their different physical and chemical properties (vapour pressure, Henry law constant), the size and composition of the source particles, these pollutants are partitioned between particulate and vapour phases and are subsequently transported to the earth surface through dry and wet deposition (Lawlor and Tipping, 2003). From a biogeochemical perspective, the characterisation of total atmospheric

depositions is relevant in order to identify the variability and sources of the atmospheric pollutants. During the past decades, the government efforts to control air pollution have achieved some positive effects and, as a result, atmospheric pollutants have been reduced significantly. However, the evidences of the decline in heavy metal concentrations in atmospheric deposition have to be reported.

In this research program, we measured the heavy metal (Cd, Cu, Pb, Zn) fluxes in atmospheric deposition during three periods (1994-1997, 2000 and 2002). These depositions were sampled at three stations located in the "Ile-de-France" region: Chatou, Paris and Créteil. Thus, the aim of the present work is to determine the atmospheric fallout flux variations during a 8 year period in order to assess their temporal variability around an urban area.

Materials and methods

Sites and sampling procedures

Sites

This study was performed in the "Ile-de-France" region which includes Paris city. This area is the most industrialised and densely populated region of France (11 million inhabitants). It comprises many waste incinerators, power plants, various industrial plants and, especially, heavy road traffic. Three sampling stations were established in a 20 km long NW-SE transect through this region (Figure 1).

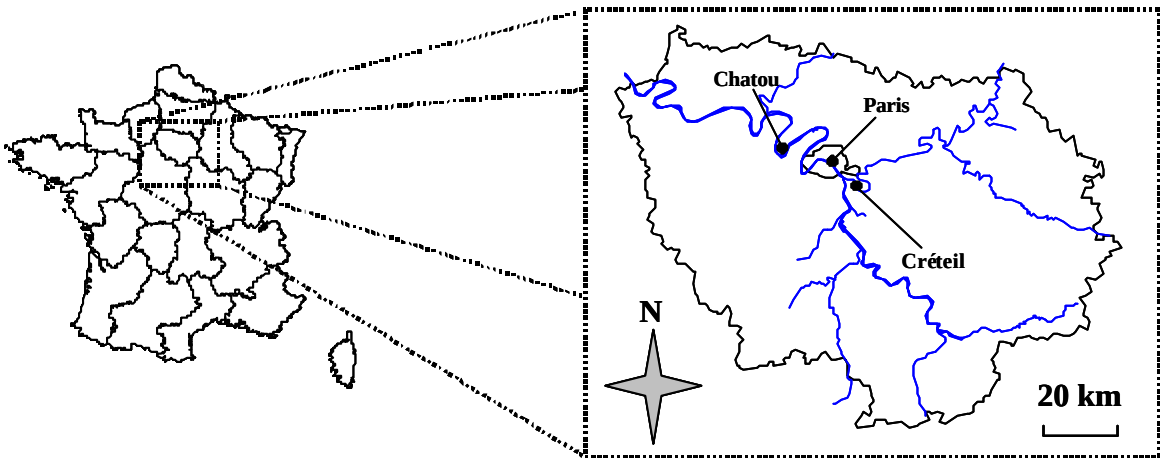


Figure 1. Sampling locations in the "Ile-de-France" region.

The first site was situated at Chatou (CHA, 48°53'N, 02°09'E) in an urban area without industrial activities, near a lock of the Seine River. The second site, situated in the 4th district of Paris city (PAR, 48°52'N, 2°22'E), was placed on a building flat roof at 18 m height from the ground level. Two potential sources may mainly affect the atmospheric deposition in this place: a heavy urban traffic and the residential heating. The third site, situated at Créteil (CRE, 48°47'N, 2°28'E), was placed on the flat roof of the Paris XII university building at 20 m height from the ground level. This area is very industrialised and presents many anthropogenic activities. In addition to a heavy traffic highway (A86, 200 m, West, 60 000 vehicles / day), this site is near a power plant (1 900 m, West), 2 waste incinerators (5 700 m, North-West and 500 m, South) and an international airport (Orly, 8 400 m, South-West).

Sampling procedures

The atmospheric deposition samples were collected during 3 different periods. The Table 1 presents each sampling date and duration.

Table 1. Dates and durations of each sampling period.

Periods	Sites	Sampling periods	Number of samples	Mean (±sd) sampling duration (days)
1	**Créteil**	November 94-February 95	7	8 ± 1
	Paris	May 96 - October 97	33	13 ± 7
	Chatou	February 95 - July 95	8	10 ± 3
2	**Créteil**	November 1999 - April 2000	19	7 ± 3
3	**Créteil**	July 2001 - November 2002	18	27 ± 5
	Paris	July 2001 - November 2002	13	29 ± 9
	Chatou	July 2001 - November 2002	18	27 ± 2

During the first period, from November 1994 to October 1997, atmospheric deposition was collected successively at Créteil (November 1994 to February 1995), Chatou (February to July 1995) and Paris (May 1995 to October 1997) using the same ARS 1000 collector (MTX-Italia SPA, Modane, Italy). Such device allowed collecting separately dry and wet atmospheric deposition. Both types of samples were collected in polyethylene cylinders (29 cm inner diameter) covered with a single lid which automatically swaps from one container to the other, according to a rain probe. The container used for dry deposition was partially filled with ca. 1 cm high purity water (18.2 M? Milli-Q water, Millipore S.A.) in order to avoid resuspension of collected particles. The sampling duration for individual samples was adapted depending on the occurrence rainfall events, between 5 and 24 days.

During the second sampling period only the Créteil site was equipped (from November 1999 to April 2000), while during the third one, all of the 3 sites were used (from July 2001 to November 2002). During both sampling periods (periods 2 and 3), the same type of atmospheric collectors was used: the atmospheric deposition was collected using funnels connected to polyethylene bottles. These devices were placed inside PVC pipes at a height ranged between 150-190 cm to avoid the collection of re-suspended soil particles.

The bottles (1 litre) and funnels (25 cm inner diameter) used during the period 2, performed at Créteil in 1999-2000, were made of Polyethylene. The collection bottles were filled before each sampling period with 20 ml of a 10 % acidified (HNO_3 65% Suprapur, Merck) ultra pure water. During the third sampling period, the collection bottles (5 litres) were also made of polyethylene and filled with 50 ml of a 10 % acidified ultra pure water but the funnels (12 cm inner diameter) were made of Teflon.

Whatever the sampling period considered the collection materials were rinsed after each sampling period. For the period 1, both dry and wet ARS 1000 containers were rinsed on site with 1 litre of 10 % nitric acid to collect metals possibly adsorbed on container walls. During the second and third sampling periods, funnels were rinsed with 100 ml of 10 % nitric acid in order to collect particles deposited or adsorbed on funnel walls.

Analysis procedures

Sample treatment

For the period 1 samples, a 50 ml sub-sample was acidified at pH 1 for metal determination. A 20 ml sub-sample of the slurry containing dry deposits was further digested in PTFE beakers with 18 ml 65 % nitric acid and 2 ml 70 % perchloric acid (Merck, Suprapure) at 110°C on a sand bath. After complete evaporation, the remaining solids were dissolved into 30 ml 1 M nitric acid for metal determination.

For the samples obtained during the periods 2 and 3, concentrated nitric acid was added after sampling duration to reach a final pH of 1 and samples were kept in a dark room at 5°C during one week in order to dissolve most of the particles. Preliminary experiments have shown that digestion of bulk rain samples or total deposits, with concentrated perchloric and nitric acids, yields similar metal concentrations than pH 1 acidification with nitric acid (Garnaud *et al.*, 1999). Such sampling procedure allows the dissolution of the acid-soluble fraction of particles which comes mainly from anthropogenic activities (Colin *et al.*, 1990; Desboeufs *et al.*, 2001; Sandroni and Migon, 2002). After this period, samples were filtered under a class 100 laminar hood with 0.45 µm porosity filters (Sartorius, cellulose nitrate). The 60 ml sub-samples obtained were kept at 5°C until their analysis. The washing procedures of materials are described in details in Azimi *et al*. (2003).

Trace metal analysis

The atmospheric heavy metals collected during the first and second campaign were analysed by Atomic Absorption spectroscopy either in air-acetylene flames (Zn) or in electrothermic graphite furnaces (Cd, Cu, Pb) depending on the metal concentration with addition of a matrix modifier in the Cd case. During the third campaign, an ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000) with an ultrasonic nebuliser and an axial slit was used. The two devices, combined together, enhance the sensitivity and the detection limits for trace metal analysis. Whatever the device used, a quality control was performed using some test samples which were treated like the atmospheric deposition. These samples were (1) acidified water blanks to check the contamination during sample treatment in laboratory; (2) acidified water blanks to check the contamination during field collection; (3) two certified samples in trace metals presenting similar concentrations and matrices as atmospheric fallout: NIST 1643d and SPS – SW1 batch 105. The results showed that, whatever the element considered, the analysis bias was less than 15%.

Results and discussion

Meteorological conditions

In order to compare the atmospheric deposition fluxes within a 8-year period, the study of meteorological conditions appears of prime importance. Thus, the wind direction and the rainfall amount of the Paris location during the first and last sampling periods, i.e. from May 1996 to October 1997 and from November 2001 to October 2002, respectively, were compared. These data were measured by Météo-France at the Paris-Montsouris site, placed in the 14th district of the city. The Table 2 presents the wind direction, expressed as relative day frequency (%), from each sector (North-East: N-E, South-East: S-E, South-West: S-W, North-West: N-W) during the whole duration of each sampling period as well as the rainfall amount (mm.y^{-1}).

Table 2. Meteorological data during the two longest sampling periods at the Paris station.

		Sampling periods	
		1996-1997	**2001-2002**
Wind direction (relative day frequency)	N-E	23	25
	S-E	22	13
	S-W	35	35
	N-W	20	27
Sampling duration (days)		548	334
Rainfall amount (mm.year^{-1})		639	688

Whatever the sampling period considered, the wind blew in the same way at the Paris site, mainly from the N-E and the S-W. The relative daily frequency of wind, blowing from these two sectors, were 23 % and 35 % of the time considering the first sampling period (1996-97) and 25 and 35 % for the second one, respectively from N-E and S-W. A slight difference appears when considering the two other sectors. The wind blew more from the N-W direction in the latest sampling period (27 % of the time) than during the 1996-1997 one (20 % of the time). However, the global pattern of the wind direction is similar during both campaigns. Moreover, the rainfall amount during each sampling period was equivalent. The 2001-2002 sampling period rainfall amount was only 8 % higher than the 1996-1997 one. Considering the second sampling period (Créteil in 2000) the rainfall amount was estimated at 527 mm.y^{-1}, which is in the same order of magnitude than the rainfall amount of the 2 other periods. Therefore, the meteorological conditions during these different sampling periods appeared to be similar and could be then discarded as a cause of the variations of the heavy metal deposition fluxes.

Seasonal variations

The metal pollutant fluxes presented in the next sections were calculated by summing pollutant fluxes collected both inside the bottles and using funnel rinsing procedures. To investigate the seasonal patterns of atmospheric deposition of trace elements over the “Ile-de-France” area, the daily fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn obtained during each sampling period and on each site are presented. So, the Figure 2 presents the seasonal variation of Cd, Cu, Pb and Zn in the atmospheric deposition for each sampling period at each site while the Figure 3 presents those at the Créteil site during in 1999-00.

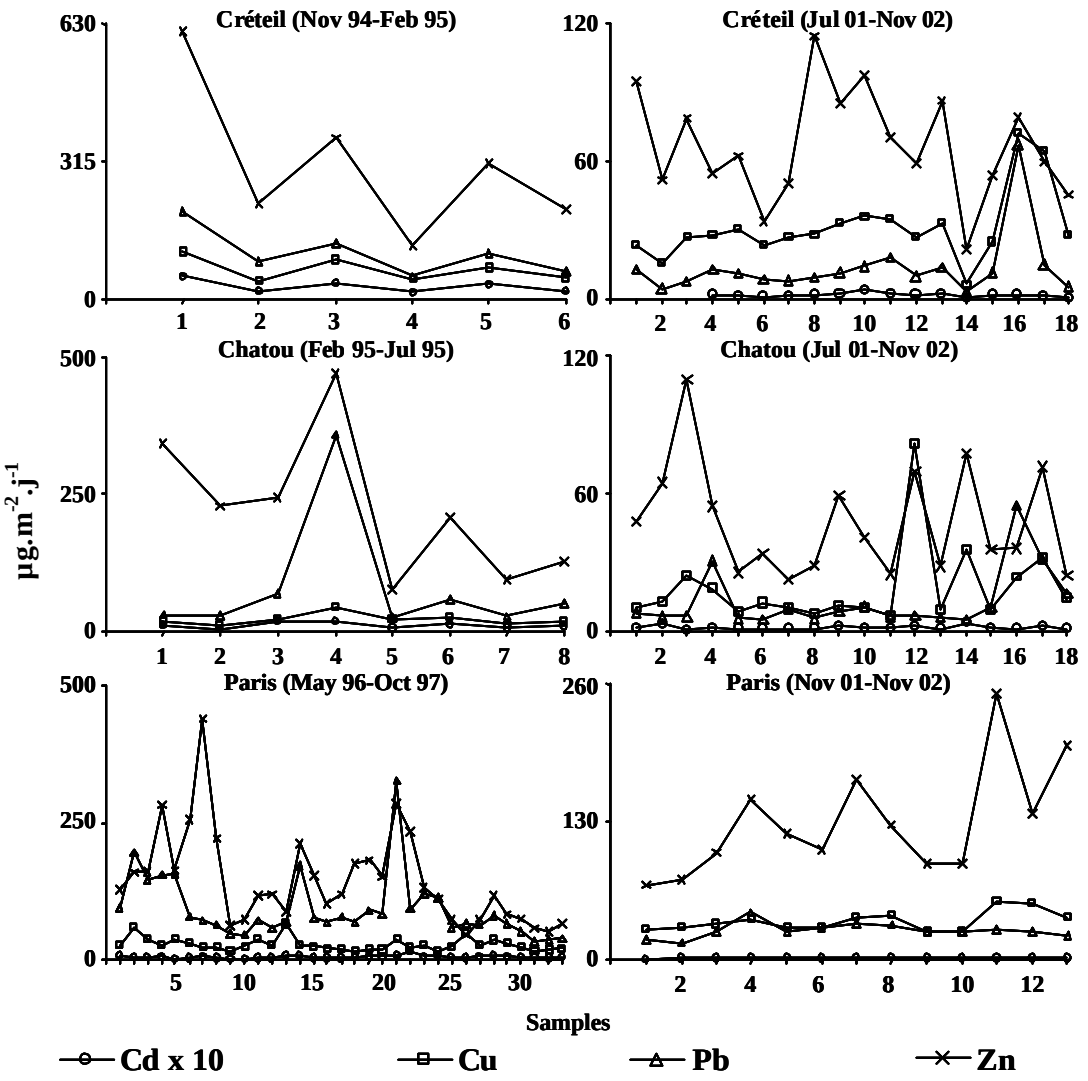


Figure 2. Temporal evolution of atmospheric deposition at each sampling site during each of the different periods.

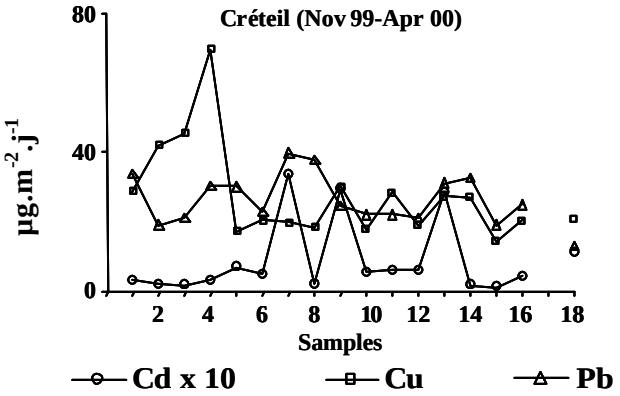


Figure 3. Temporal evolution of atmospheric deposition at the Créteil sampling site during the second sampling period (1999-00).

For all these figures, the Cd levels were multiplied by 10 to increase their readability. To evaluate the variation of the deposition fluxes, we have considered the 10th and the 90th (d10 and d90, respectively) percentiles; the factor of variation is evaluated as the d90/d10 ratio (Rocher *et al.*, 2003).

So, during the first sampling period, from 1994 to 1997, excepting the Cd case at Créteil, the factor of variation was comprised between 4-5, 2-4 and 3-6 at Créteil, Paris and Chatou, respectively whatever the element considered. The Cd case at Créteil, which has d10 and d90 equal to 0.31 and 2.96 $\mu g.m^{-2}.j^{-1}$, respectively shows a higher variation factor (? 9). In the same way, the factor of variation of the Cu and Pb, estimated during the second sampling period (1999-2000) at Créteil were 2 and 2, respectively while the Cd one was also higher, reaching 16. For the last sampling period (2001-2002) the factor of variation was comprised between 2 and 6 whatever the site or the element considered, showing a same variation pattern for all the studied elements. However, whatever the period or the element considered, no significant seasonal variation was observed. These results seem to indicate that one or several sources of the Cd have changed their emission rates between 1995 and 2002, allowing a decrease of the Cd deposition flux variation.

We have studied the correlation between these elements to investigate on their origins. The Table 3 presents the correlation matrix obtained during each sampling period at the 3 sites for Cd, Cu, Pb and Zn.

Table 3. Correlation matrixes of atmospheric deposition fluxes obtained during each sampling period at the three sites.

Créteil

1994-95	**Cd**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Cd	1			
Cu	**0,97**	1		
Pb	**0,97**	**0,94**	1	
Zn	**0,98**	**0,95**	**0,99**	1

2001-02	**Cd**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Cd	1			
Cu	0,26	1		
Pb	0,17	**0,79**	1	
Zn	**0,70**	0,39	0,29	1

Chatou

1995	**Cd**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Cd	1			
Cu	0,70	1		
Pb	0,60	**0,91**	1	
Zn	0,64	0,66	0,76	1

2001-02	**Cd**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Cd	1			
Cu	0,39	1		
Pb	-0,13	0,11	1	
Zn	0,50	0,53	-0,02	1

Paris

1996-97	**Cd**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Cd	1			
Cu	0,06	1		
Pb	0,34	0,36	1	
Zn	0,32	-0,02	**0,48**	1

2001-02	**Cd**	**Cu**	**Pb**	**Zn**
Cd	1			
Cu	0,02	1		
Pb	0,63	0,26	1	
Zn	0,11	**0,77**	0,35	1

Significant linear correlation coefficients are in bold (? = 0.01).

The correlation matrix of the Créteil site for the fluxes measured during the second sampling period (1999-00) is not presented, however, no significant correlation was determined. For each site, the significant correlations between elements are not similar between each studied period. At the Créteil site, during the 1994-95 sampling period, all elements were significantly (? = 0.01) correlated while at the second sampling period (1999-00), no correlation was found and during the third one (2001-02), two groups of elements were associated: Cd-Zn and Cu-Pb. At the Chatou site, the Cu-Pb association determined during the first period (1995) had not appeared during the 2001-02 one. At the Paris site, the Pb-Zn association of the 1996-97 period is no more correlated during the last one (2001-02) while the Cu-Zn association appeared as significantly correlated. Such behaviour shows the changes in source apportionment of the atmospheric deposition of these locations (the “Ile-de-France” area). Indeed, before the year 2000, the presence of Pb revealed the road traffic as the main

source (Öblad and Selin, 1985). And the association of other elements to the latter, as at the Créteil site during the 1994-95 period shows the road traffic as the main origin of atmospheric deposition. While from 2000 the use of unleaded gasoline did not allow the use the Pb as road traffic signature, and many other anthropogenic sources, may contribute to the atmospheric deposition of these elements (Bilos *et al.*, 2001).

Temporal behaviour of heavy metals

The Figure 4 shows the 8 year trend of the Cd, Cu, Pb and Zn deposition fluxes ($mg.m^{-2}.y^{-1}$) at Créteil, Chatou and Paris sites.

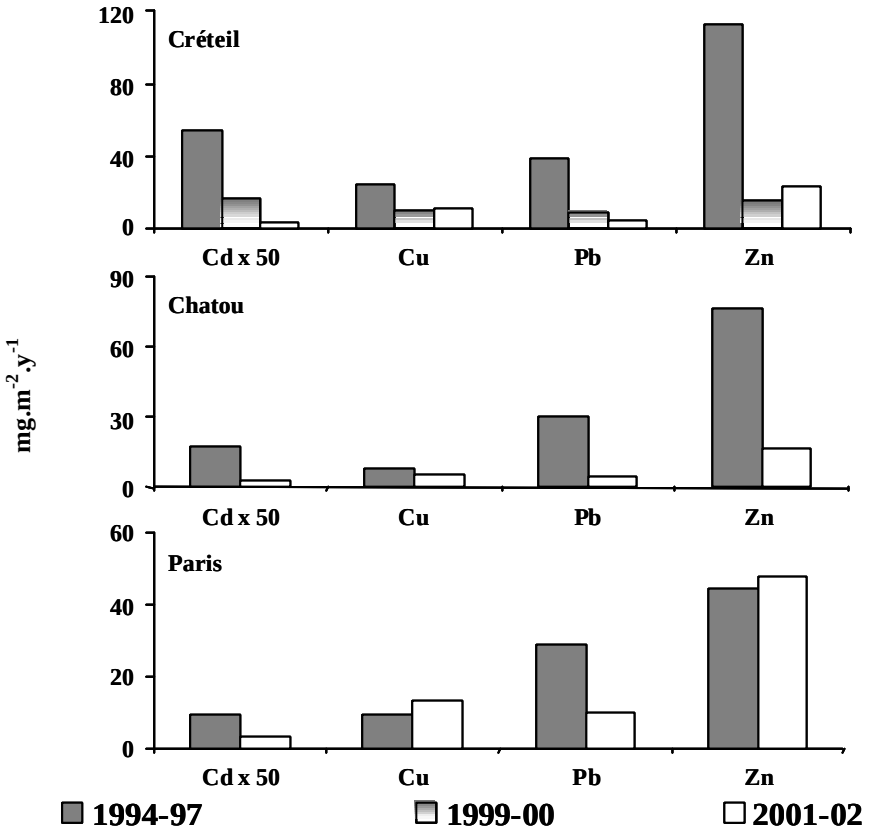


Figure 4. Annual atmospheric deposition fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn obtained during each sampling period (from 1994 to 1997, 1999-00 and 2001-02) at Créteil, Chatou and Paris.

The 1994-97 and 2000 annual fluxes were assessed by the sum of dry and wet deposition fluxes while 2001-02 period values were determined with total atmospheric deposition collection. However, Azimi *et al.* (2003) showed that in urban areas, there was no significant variation in the atmospheric deposition fluxes using both collection procedures. The global pattern of these temporal behaviours showed a decrease in atmospheric deposition loads between 1994 and 2002. The annual atmospheric deposition fluxes determined at Chatou were 0.304, 8, 31 and 76 $mg.m^{-2}.y^{-1}$ for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively, during the 1995 sampling period and the calculated decreasing factor between this period and the 2001-02 one was 7, 1, 6 and 4.5, respectively. The decreasing factors calculated for the Paris site were 2.5, 1, 3 and 1 for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively, between 1996-97 and 2001-02. Thus, a significant decrease appeared (statistical one tailed *t*-test, 99% confidence level) for Cd, Pb and Zn at Chatou while at Paris, the significant decrease appeared only for Cd and Pb.

At the Créteil site, the 1994-95 deposition fluxes were equal to 1.1, 25, 39 and 113 $mg.m^{-2}.y^{-1}$ for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively while the 1999-00 ones were 0.34, 10, 9.5, and 15 $mg.m^{-2}.y^{-1}$ inducing a decrease factor of 3, 2.5, 4 and 7.5 between these two periods. Nevertheless, during the last two years (between 1999-00 and 2001-02) a quite similar variation was observed for the Cu, Pb and Zn while Cd fluxes still decreased by a factor of 5. Thus, Cd flux was decreased by a factor of 16 between 1994-95 and 2001-02 at the Créteil site. During the three sampling periods, the registered rainfall amounts were 754, 527 and 727 $mm.y^{-1}$ at this site. Such weak differences of the precipitations between 1994-95 and 2001-02 could not explain such a high atmospheric deposition decrease since Garnaud et al. (1999) showed that these pollutants are mainly deposited by dry deposition mechanisms.

This region is under the influence of many stationary sources. Therefore, a better treatment of the smoke emissions by various stationary sources (power plants, waste incinerators) is more likely to be responsible of such a large improvement in air quality of the industrialised areas.

Conclusion

Atmospheric bulk depositions were sampled at 3 sites in the Paris area during three sampling periods in 1994-97, 1999-00 and 2001-02. The global pattern shows a decrease of the fluxes for most of elements during this period. Indeed, except the Cu and Zn cases at the Paris site and the Cu at Chatou, the atmospheric deposition fluxes measured in 2001-02 were lower than those measured in during the 1994-97 period by factors reaching 16, 2.5, 4 and 7.5 at Créteil for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively and 7, 6 and 4.5 at Chatou for Cd, Pb and Zn, respectively. The decreasing factors determined at the Paris site were 2.5 and 3 for Cd and Pb, respectively while Cu and Zn fluxes were slightly similar during the whole studied period at the Paris location.

Acknowledgements

Authors are grateful to V. Roy (Laboratoire de Biologie des Sols et des Eaux) and E. Bon-Nguyen (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) for their scientific support. This work was financially supported by the PIREN-Seine research program (CNRS GDR 1067). The cooperation of P. Ansart (Cemagref) and the headmistress of the Ste Geneviève school is fully acknowledged.

References

Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R., Colin J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. The Science of the Total Environment 308, 247-254.

Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N., Rodriguez Presa M.J., 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. Environmental Pollution 111, 149-158.

Colin J.L., Jaffrezo J.L., Gros J.M., 1990. Solubility of major species in precipitation: factors of variation. Atmospheric Environment 25A, 537-544.

Desboeufs K., Losno R., Colin J.L., 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmospheric Environment 35, 3529-3537.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G., Thévenot D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. The Science of the Total Environment 235, 235-245.

Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zemba S., 1997. Atmospheric deposition of toxic onto Massachusetts Bay-I. Metals. Atmospheric Environment 31, 1349-1359.

Injuk J., Van Grieken R., De Leeuw G., 1998. Deposition of atmospheric trace element into the North Sea : Coastal, ship, platform measurements and model predictions. Atmospheric Environment 32, 3011-3025.

Jacks G., 1990. Mineral weathering studies in Scandinavia in Mason (Eds.), The surface waters acidification programme. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 215-222

Lawlor A.J., Tipping E., 2003. Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. Environmental Pollution 121, 153-167.

Migon C., Journel B., Nicolas E., 1997. Measurement of Trace Metal Wet, Dry and Total Atmospheric Fluxes Over the Ligurian Sea. Atmospheric Environment 31, 889-896.

Öblad M., Selin E., 1985. Measurment of Br/Pb ratios in airborne particules from car exhaust. Physica Scripta 32, 462-468.

Rocher V., Azimi S., Garnaud S., Moilleron R., Chebbo G., 2003. Pollution métallique associée au dépôt du réseau d'assainissement de la ville de Paris. TSM 10, 75-86.

Sandroni V., Migon C., 2002. Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. Chemosphere 47, 753-764.

Vukmirovic Z., Marendic Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M., Novakovic L.A., 1997. Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. Water, Air and Soil pollution 93, 137-156.

Cette comparaison montre une diminution significative des flux de retombées atmosphériques de métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) sur la région Ile-de-France entre 1994 et 2002. Considérant les quantités déposées sur chacun des trois sites, les flux apparaissent comme inférieurs d'un facteur 7, 6 et 4,5 respectivement pour le Cd, Pb et Zn à Chatou et d'un facteur 16 ; 2,5 ; 4 et 7,5 respectivement pour le Cd, Cu, Pb et Zn à Créteil. Dans le cas du Cu sur les sites de Chatou et de Paris et du Zn à Paris, les flux de déposition sont similaires sur la période d'étude alors que ceux du Cd et du Pb ont diminué d'un facteur respectivement 2,5 et 3 à Paris.

I.3 Conclusion

Dans cette première partie, nous avons principalement étudié l'évolution temporelle des flux de retombées atmosphériques des composés organiques et des éléments minéraux sur la région Ile-de-France. Une distinction fut établie selon les périodes d'échantillonnage.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement de ces deux familles de polluants sur une période de 18 mois, de juillet 2001 à novembre 2002. Concernant les composés organiques, une augmentation des flux de déposition hivernaux est observée, imputable au chauffage urbain. Cette source est apparue comme induisant une augmentation de 40 % des quantités de déposition des hydrocarbures aromatiques à Paris et de 20 % à Créteil. Dans le cas des éléments minéraux, aucune variation saisonnière significative n'est apparue a l'exception de Al, Si et Fe. Pour ces éléments, une augmentation des flux de déposition durant le printemps est visible, probablement imputable à l'augmentation des charges atmosphériques de poussières durant cette période. En effet, il s'est avéré que ces éléments provenaient probablement de la même origine sur l'ensemble de la région.

Dans un second temps, nous avons comparé le comportement des flux de déposition de quatre métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) sur une période de 8 ans en utilisant les données générées au Cereve sur les flux de déposition de ces éléments, combinant trois périodes d'étude différentes (1994-97, 1999-00 et 2001-02). Cette comparaison montre une baisse significative des quantités de déposition de ces éléments sur l'ensemble de la région entre 1994 et 2002. La baisse la plus marquée est observée sur le site de Créteil avec des facteurs de diminution respectivement de 16 ; 2,5 ; 4 et 7,5 pour le Cd, Cu, Pb et Zn.

II CARACTERISATION DES FLUX DE DEPOSITION DE METAUX

Afin d'affiner la caractérisation des flux de retombées atmosphériques des éléments inorganiques, nous avons étudié d'une part, les distributions entre les fractions acido-solubles et insolubles et, d'autre part, entre les dépôts secs et humides. Dans le premier cas, la spéciation chimique entre les apports des éléments sous forme acido-soluble ou insoluble concerne les éléments Al, Si, Fe et Pb. En effet, les trois premiers ont été reconnus comme étant principalement contenus dans la fraction insoluble des particules atmosphériques (Desboeufs *et al.*, 2001). L'étude des modes d'apport préférentiels entre les retombées sèches et humides a porté sur l'ensemble des éléments étudiés sur le site de Créteil. En effet, ce site était muni d'un collecteur de retombées humides, en parallèle aux collecteurs de retombées totales nous permettant d'estimer les apports de retombées sèches par différence.

II.1 Distribution entre les fractions acido-soluble et insoluble

La spéciation entre les fractions acido-soluble et insoluble concerne l'Al, Si, Fe et Pb. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, les quantités de Pb contenues dans la fraction

insoluble, inférieures aux limites de détection de l'appareil analytique utilisé, montrent que cet élément se trouve majoritairement sous forme acido-soluble. Or, cet élément apparaît comme le moins acido-soluble (à pH 2) des métaux lourds (Guerzoni *et al.*, 1999) à l'exception de Al, Si et Fe, nous permettant donc de supposer que les autres éléments étudiés se trouvent également majoritairement sous la forme acido-soluble dans les retombées atmosphériques.

Afin d'étudier la spéciation chimique de ces trois éléments, nous avons utilisé une représentation sous forme de boîtes à moustaches. La boîte à moustaches est une traduction du modèle *« box and whiskers plot »* inventé par Tukey (Tukey, 1977) pour représenter schématiquement une distribution. Cette représentation utilise 5 valeurs qui résument les données : le minimum, les 3 quartiles Q1 (1er quartile), Q2 (médiane), Q3 (3ème quartile), et le maximum. Les marques « ? » représentent individuellement les valeurs minimales et maximales et les marques «? » représentent les valeurs atypiques. La valeur du 1er quartile (25 % des valeurs) correspond au trait inférieur de la boîte, la médiane est représentée par le trait horizontal à l'intérieur de la boîte et le 3ème quartile (75 % des valeurs) correspond au trait supérieur de la boîte. Le trait en pointillé à l'intérieur de la boîte correspond à la valeur moyenne. Les 2 moustaches inférieure et supérieure, illustrées par les traits verticaux de part et d'autre de la boîte, délimitent les valeurs dites adjacentes qui sont déterminées à partir de l'écart inter-quartile (EIQ) : Q3-Q1. Les valeurs adjacentes inférieure et supérieure sont respectivement calculées à partir des formules : Q1-1,5xEIQ et Q3+1,5xEIQ. Le coefficient de 1,5 est une valeur pragmatique qui a une raison probabiliste. Si une variable suit une distribution normale, la zone délimitée par la boîte et les moustaches contient 99,3 % des observations et seule 0,7 % des valeurs sont situées au-delà des valeurs adjacentes. Ces valeurs sont qualifiées d'atypiques, d'extrêmes ou d'exceptionnelles. Si les coefficients étaient de 1 ou 2, les probabilités seraient de 0,957 et 0,999. Ainsi, Tukey (1977) estime que la valeur de 1,5 est un compromis pour retenir comme atypique un nombre suffisant mais pas excessif d'observations. La Figure 32 présente sous forme de boîtes à moustaches les quantités relatives d'Al, Si et Fe contenues dans la fraction acido-soluble des particules de retombées atmosphériques collectées sur un pas de temps hebdomadaire sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre janvier et novembre 2002 (n = 35).

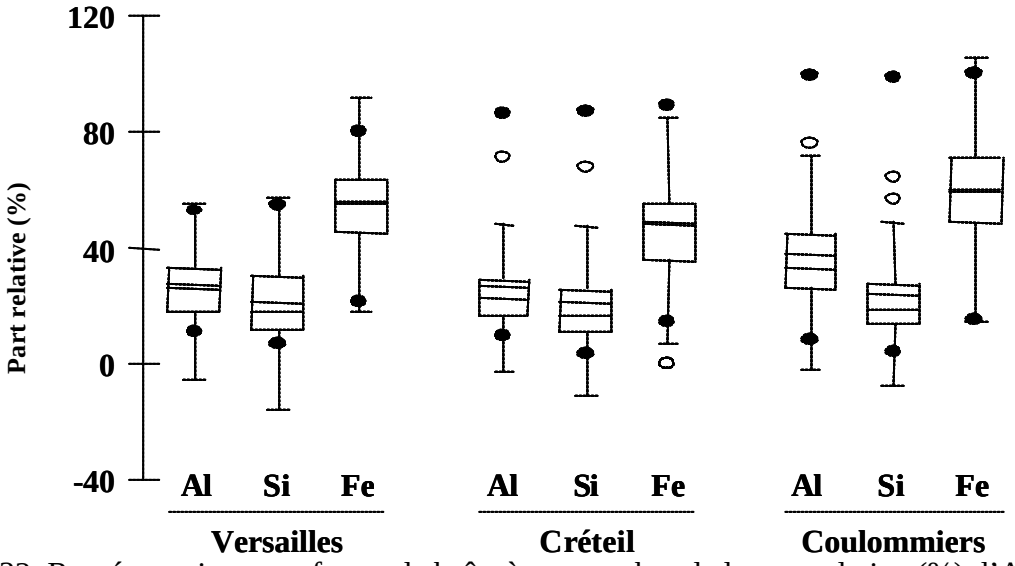


Figure 32. Représentation sous forme de boîte à moustaches de la part relative (%) d'Al, Si et Fe contenue dans la fraction acido-soluble sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers lors de la collecte des retombées atmosphériques sur un pas de temps hebdomadaire (n = 35).

Quel que soit le site de collecte, les distributions entre les fractions acido-soluble et insoluble sont similaires pour chacun des éléments. Ainsi, les valeurs médianes des fractions acido-solubles sont respectivement comprises entre 22-33, 16-18 et 48-60 % pour Al, Si et Fe, confirmant la part majoritairement insoluble de ces éléments. Afin d'étudier la dispersion des valeurs, nous avons considéré l'EIQ, illustré par la longueur de la boîte, qui en constitue un indicateur fiable (Tukey, 1977). Pour chaque élément, cette longueur est comprise respectivement entre 13-15, 14-20 et 19-23 %. Afin d'apprécier la variabilité de la dispersion des valeurs qui existe entre chaque site, nous avons calculé l'EIQ relatif (EIQr) défini par le rapport entre l'EIQ et la valeur médiane. Les valeurs des EIQr, respectivement comprises entre 56-58, 77-103 et 33-41 % pour Al, Si et Fe mettent nettement en évidence l'homogénéité des EIQ, et donc de la dispersion des parts relatives contenues dans la fraction acido-soluble, entre chaque site, pour chaque élément. Ce résultat confirme les hypothèses précédentes sur le comportement similaire de ces éléments dans les particules atmosphériques.

II.2 Part des retombées humides et sèches

L'étude de la répartition des différents modes de déposition des éléments minéraux est basée sur les résultats des flux de retombées atmosphériques totales et humides déterminés sur le site de Créteil. Sur ce site, la mise en place, parallèlement aux collecteurs de retombées atmosphériques totales (RT) d'un collecteur de retombées atmosphériques humides (RH) a permis d'estimer les flux de retombées atmosphériques sèches (RS) par différence entre les RT et les RH. Le Tableau 38 présente les valeurs statistiques relatives (%) des quantités apportées par les retombées sèches par rapport aux retombées totales sur le site de Créteil entre juillet 2001 et novembre 2002 (n = 42).

Tableau 38. Valeurs statistiques de la part relative (%) de retombées sèches par rapport aux retombées totales sur le site de Créteil entre juillet 2001 et novembre 2002 (n = 42).

	Ag	**Al***	**Ba**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***
D10	56	52	67	61	36	62	45	57	46
D50	82	89	86	85	80	85	78	81	85
D90	96	97	96	94	95	98	95	93	96
EIQr	26	27	19	21	26	22	20	25	33
	K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Rb**
D10	45	58	45	58	31	17	44	32	63
D50	81	81	77	80	76	74	80	79	85
D90	97	99	95	95	96	89	97	92	92
EIQr	22	22	36	21	57	57	41	26	16
	S	**Sb**	**Si***	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
D10	34	47	47	37	48	69	40	39	53
D50	71	87	87	81	84	89	74	76	90
D90	94	100	97	94	95	98	96	93	100
EIQr	37	23	18	32	22	16	23	24	21

* Eléments considérés dans la fraction totale (Acido-soluble et insoluble) ; EIQr = écart inter quartile relatif calculé suivant (Q3-Q1)/médiane avec Q1 et Q3 respectivement les premier et troisième quartiles.

Dans le cas de Al, Si et Fe, l'étude porte sur la fraction totale alors que pour les autres éléments, elle concerne la fraction acido-soluble. Quel que soit l'élément, les valeurs des médianes des quantités relatives apportées par les RS sont comprises entre 71 et 90 %, montrant un apport majoritaire du dépôt sec. Afin d'étudier la dispersion des valeurs, nous avons calculé l'écart inter-quartile relatif défini par EIQ/médiane x 100. Ainsi, nous pouvons distinguer deux groupes d'éléments suivant ce calcul. Le premier groupe, constitué de la majorité des éléments, présente une faible dispersion des valeurs d'EIQr, compris entre 16 et

33 %. Le second groupe, constitué du Mg, Na, Ni, P et S, présente des EIQr compris entre 37 et 57 %, montrant une grande variabilité des quantités apportées par les dépôts secs. A l'exception du Ni, ce résultat montre la probable influence marine de ces éléments, déposés majoritairement par les dépôts humides, tandis que le dépôt sec semble principalement engendré par les sources anthropiques (Garnaud, 1999 ; Torseth et Semb, 1998).

II.3 Conclusion

La caractérisation des flux de retombées atmosphériques a été réalisée au travers de l'étude, d'une part, de la spéciation chimique des éléments entre les fractions insoluble et acido-soluble et, d'autre part, de la répartition entre les modes de déposition sec et humide.

La spéciation chimique a montré qu'à l'exception de trois éléments, l'ensemble des éléments inorganiques semble être déposé sous forme acido-soluble puisque l'étude du Pb dans la fraction insoluble a montré des quantités négligeables, ce dernier étant considéré comme le plus réfractaires des métau lourds (Garnaud, 1999). Néanmoins, une sous estimation des flux de déposition de ces éléments est à prévoir, provenant des quantités contenues dans la fraction insolubles des particules et négligée par notre protocole de collecte. Dans le cas de Al, Si et Fe, il est apparu un apport atmosphérique principalement sous forme insoluble. Les parts relatives de ces éléments contenus dans la fraction acido-soluble sont comprises respectivement entre 22-33, 16-18 et 48-60 % pour Al, Si et Fe. De plus, les dispersions similaires des variations entre les deux fractions sur les différents sites d'étude suggèrent un apport atmosphérique similaire de ces éléments sur la région.

L'étude de la répartition entre les différents modes de dépôt a montré que les retombées sèches étaient le mode de déposition préférentiel des particules atmosphériques. Les valeurs médianes des quantités relatives de ce type de retombées représentent 71 à 90 % des quantités de déposition totale suivant les éléments.

III VARIATION SPATIALE DES FLUX DE METAUX

Afin d'étudier les variations spatiales des flux de retombées atmosphériques totales (comprenant les retombées sèches et humides) d'éléments inorganiques, nous avons utilisé les données obtenues lors des collectes mensuelles. Ce choix nous a permis d'avoir plus de sites d'étude puisque la collecte mensuelle a été effectuée sur 6 sites (Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers) alors que la collecte hebdomadaire ne concernait que 3 de ces sites (Versailles, Créteil et Coulommiers). En effet, il n'est apparu aucune différence significative sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques par rapport à ces deux pas de temps de collecte (Chapitre IV, paragraphe II.2). Nous avons ainsi pondéré les flux obtenus durant chaque mois de collecte afin d'obtenir des quantités de déposition annuelles sur chaque site. Les résultats sont présentés en deux parties, avec dans un premier temps l'étude de Al, Si et Fe, déterminés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble) et, dans un second temps, les flux des autres éléments inorganiques déterminés dans la fraction acido-soluble.

III.1 Cas des éléments considérés dans la fraction totale

En considérant les données de retombées atmosphériques mensuelles obtenues entre janvier et novembre 2002, nous avons calculé les flux annuels ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) d'Al, Si et Fe sur les six sites de la région Ile-de-France (Tableau 39). Cette distribution spatiale permet de distinguer 3 groupes de sites : Versailles-Chatou, Paris-Créteil et Thiais-Coulommiers. Le flux moyen calculé pour les éléments du premier groupe de sites sont respectivement égaux à 198,5 ; 540 et 125,5 $mg.m^{-2}.an^{-1}$ pour Al, Si et Fe. Ces valeurs moyennes sont significativement

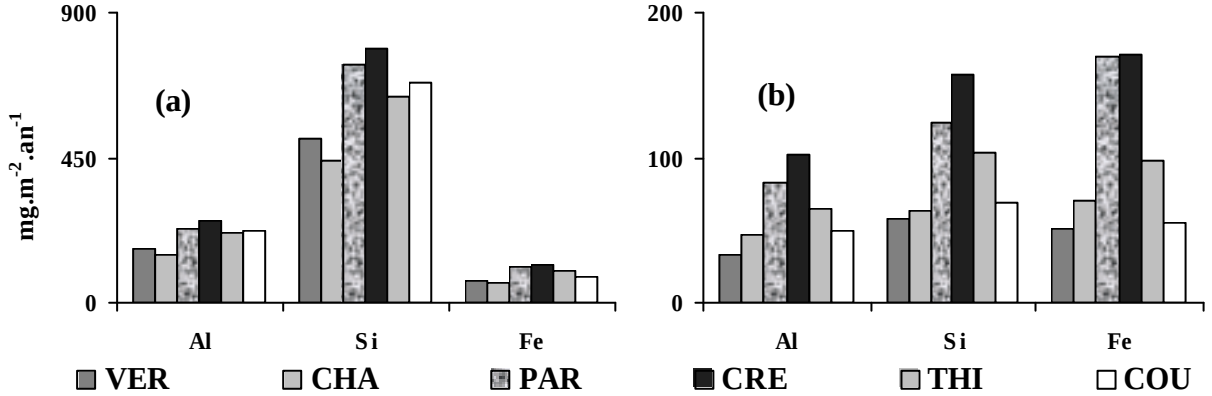
inférieures (? = 0,01) à celles des sites du deuxième groupe (Paris-Créteil) de facteurs égaux respectivement à 1,7 ; 1,7 et 2,3.

Tableau 39. Flux annuels de déposition des retombées totales ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) sur l'ensemble des six sites de la région Ile-de-France estimés à partir des collectes mensuelles.

	Groupe 1		Groupe 2		Groupe 3	
	Versailles	**Chatou**	**Paris**	**Créteil**	**Thiais**	**Coulommiers**
Al	201	196	311	356	279	276
Si	567	513	862	950	744	756
Fe	117	134	280	290	193	142

Le dernier groupe, comprenant les sites de Thiais et Coulommiers, possède des valeurs de flux de retombées atmosphériques comprises entre les valeurs de flux des deux précédents groupes avec des valeurs moyennes de 262,5 ; 750 et 167,5 $mg.m^{-2}.an^{-1}$ respectivement pour Al, Si et Fe. Cette distribution géographique des quantités de retombées atmosphériques, maximales sur les deux sites les plus urbanisés, permet d'exclure un apport uniquement terrigène de ces éléments dans cette région. De plus, cette distribution spatiale, montrant des flux plus élevés à l'est qu'à l'ouest de la zone urbaine formée par Paris et Créteil, associée à la prédominance des vents d'ouest sur la région (Chapitre V, paragraphe I.2) semble indiquer une influence des sources anthropiques sur les flux de retombées atmosphériques de l'est parisien.

Nous avons également distingué les flux de déposition des fractions insoluble et acido-soluble. La Figure 33 représente les flux de déposition des retombées atmosphériques sur chaque site dans les fractions (a) insoluble et (b) acido-soluble.



VER = Versailles ; CHA = Chatou ; PAR = Paris ; CRE = Créteil ; THI = Thiais ; COU = Coulommiers.

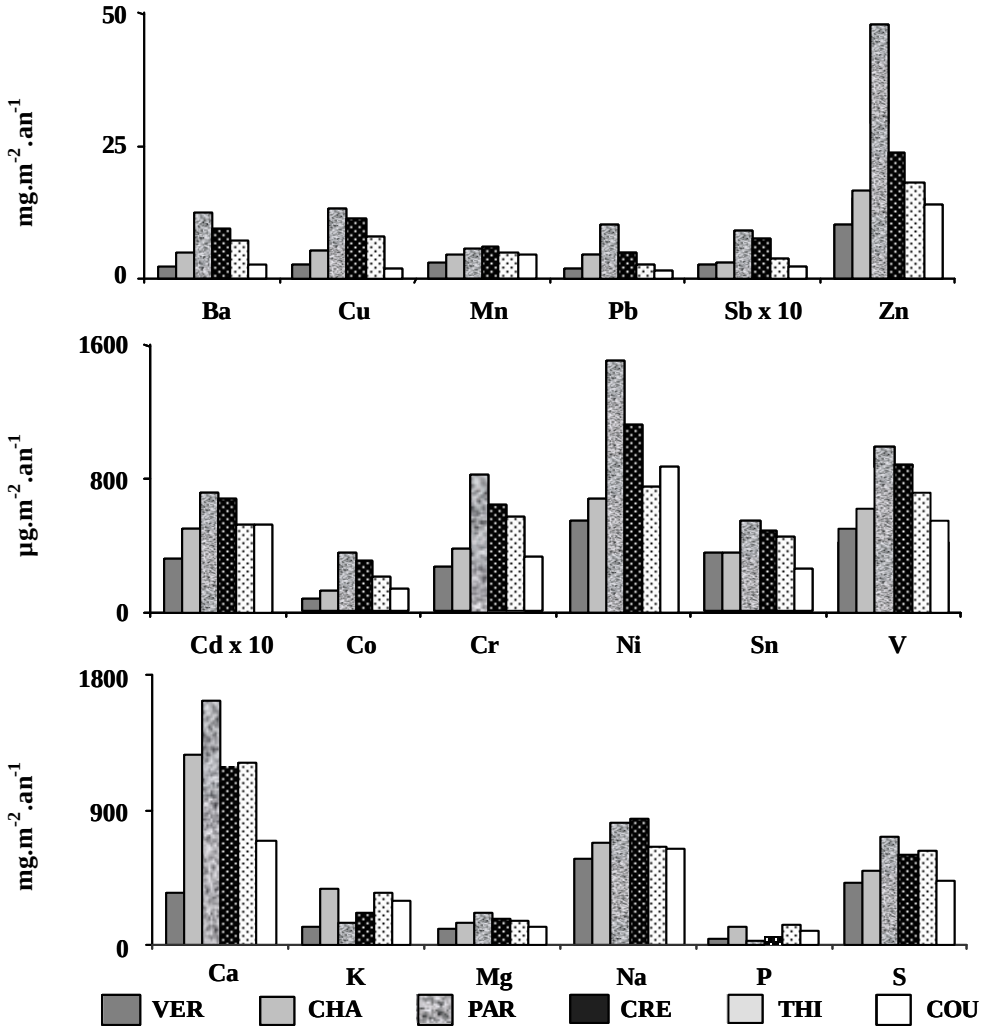
Figure 33. Flux annuels des retombées atmosphériques ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) dans les fractions (a) insoluble et (b) acido-soluble sur les six sites de la région Ile-de-France durant l'année 2002.

Quelle que soit la fraction considérée, la distribution spatiale des flux de déposition montre des valeurs élevées sur le site de Créteil, et dans une moindre mesure sur celui de Paris. Ce résultat semble montrer une influence marquée des apports d'origine anthropique quelle que soit la forme chimique considérée. Cependant, en se basant sur la comparaison statistique des flux (Annexe 2 et 3), il n'apparaît aucune différence significative (? = 0,01) entre les flux annuels d'Al, Si et Fe dans la fraction insoluble sur les différents sites, respectivement compris entre 149-254, 447-792 et 62-119 $mg.m^{-2}.an^{-1}$. Par contre, considérant la fraction acido-soluble, les flux déterminés, respectivement compris entre 33-102, 58-158 et 51-171 $mg.m^{-2}.an^{-1}$ pour Al, Si et Fe sont statistiquement supérieurs pour les sites de Créteil et Paris. Cette comparaison illustre ainsi une variabilité des flux des éléments contenus dans la fraction acido-soluble avec des valeurs maximales sur les zones urbaines. Elle montre également une relative homogénéité

des flux d'éléments contenus dans la fraction insoluble sur l'ensemble des six sites de la région parisienne. Il apparaîtrait donc un apport atmosphérique principalement sous forme acido-soluble des sources anthropiques de ces trois éléments et un apport principalement sous forme insoluble des sources terrigènes.

III.2 Cas des éléments considérés dans la fraction acido-soluble

Afin d'évaluer les quantités de dépôt, nous avons sommé les flux obtenus durant chacune des périodes de collecte entre juillet 2001 et novembre 2002 de l'ensemble des éléments obtenus dans la fraction acido-soluble (Figure 34). Pour des raisons de clarté, nous avons séparé les éléments en deux groupes, en distinguant les éléments les moins étudiés (Ag, Li, Rb, Sr, Ti et Zr) dans les retombées atmosphériques des plus couramment étudiés. L'ensemble des valeurs utilisées pour la construction de ces figures est placé en Annexe (Annexe 4).Ces éléments sont classés par ordre de grandeur afin de faciliter la lecture des graphiques. Dans le cas des éléments Cd, Sb, Sn et Zr, les valeurs ayant permis la construction de ces figures sont obtenues à partir des concentrations mesurées par l'appareil analytique, sans tenir compte des limites de détection. Néanmoins, nous avons calculés (Chapitre IV, paragaraphe I.2) les bornes inférieurs et supérieurs des valeurs de flux exacte.



VER = Versailles ; CHA = Chatou ; PAR = Paris ; CRE = Créteil ; THI = Thiais ; COU = Coulommiers.

Figure 34. Flux annuels de déposition atmosphériques ($mg.m^{-2}.an^{-1}$ ou $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) des éléments inorganiques déterminés sur six sites de la région parisienne dans la fraction acido-soluble.

Les distributions des quantités de retombées atmosphériques sont majoritairement centrées sur le site de Paris. Les flux de déposition présentent les valeurs les plus fortes sur le site de Paris et décroissent dans la plupart des cas suivant l'ordre Paris > Créteil > Chatou et Thiais > Versailles et Coulommiers. Afin d'évaluer l'amplitude des flux extrêmes, nous avons calculé, pour chaque élément, le rapport entre le flux le plus élevé et le plus faible. Quel que soit l'élément considéré, ce rapport, compris entre 2 et 6, montre une amplitude similaire et relativement faible sur l'ensemble de la région pour tous les éléments. Une exception apparaît dans le cas du Mn qui semble se comporter comme l'Al, Si et Fe, c'est-à-dire avec une distribution centrée sur le site de Créteil. Néanmoins, dans ce dernier cas, l'amplitude de variation reste du même ordre de grandeur que pour les autres éléments. Le site de Coulommiers présente également deux cas particuliers puisque les flux de Cd (52 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) et de Ni (867 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) sont relativement élevés, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ceux déterminés sur les sites de Chatou et Thiais. Contrairement au cas des éléments traces, les éléments majeurs se distinguent les uns des autres en fonction de leur distribution. Le Ca, Mg et le S se comportent comme les éléments métalliques avec des valeurs de flux élevées sur le site de Paris, décroissant sur les autres sites. Le Na se comporte comme Al, Si, Fe et Mn, c'est-à-dire présentant des flux de déposition forts à Créteil et Paris (respectivement 846 et 810 $mg.m^{-2}.an^{-1}$) probablement induits par des apports anthropiques. Cependant, la faible variabilité observée sur les autres sites, dont les flux sont compris entre 570 et 675 $mg.m^{-2}.an^{-1}$, semble indiquer une absence de sources près des sites de collectes. Les résultats obtenus lors de l'étude des modes préférentiels d'apport de cet élément, aussi bien sous forme de retombées sèches qu'humides, semblent indiquer une influence des apports marins du Na sur la région.

Enfin, le K et le P possèdent des distributions atypiques par rapport aux autres éléments. Ils admettent des flux élevés à Chatou, Thiais et Coulommiers compris entre 99 et 140 $mg.m^{-2}.an^{-1}$. Un apport biologique semble être à l'origine de cette distribution puisque ces éléments sont émis par ce type de sources (Higgins *et al.*, 2003 ; Woods *et al.*, 2002), fortement présentes sur ces deux sites. Plus généralement, deux hypothèses peuvent être émises concernant l'origine des éléments dont les flux sont centrés sur Paris et Créteil :

- ✍ chacun des six sites possède des sources émettrices de ces éléments avec des flux d'émission plus importants près des sites de Paris et de Créteil, engendrant l'augmentation des flux de déposition sur ces deux sites (cas du Ni et du Cd à Coulommiers) ;
- ✍ une ou plusieurs sources sont localisées près de Paris et de Créteil avec des flux d'émissions importants, influençant les flux de retombées atmosphériques de la région parisienne.

La Figure 35 présente la distribution spatiale des flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) d'Ag, Li, Rb, Sr, Ti et Zr contenus dans la fraction acido-soluble des retombées atmosphériques collectées sur les six sites de la région parisienne.

Cette figure permet de constater que ces éléments, sous leur forme acido-soluble semblent être émis majoritairement par les sources anthropiques présentes près des sites de Paris et de Créteil. En effet, les flux de retombées atmosphériques les plus élevés sont déterminés sur ces sites pour deux groupes différents : Ag, Sr et Zr d'une part, avec des flux maximaux à Paris et le Li et le Ti d'autre part, avec des flux maximaux à Créteil. Néanmoins, le Rb déroge à ces tendances puisque ce dernier présente des flux de déposition semblables sur les six sites de collecte, compris entre 440 et 660 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ indiquant une origine vraisemblablement terrigène sur la région (comme Al, Si et Fe sous leur forme insoluble). Néanmoins, pour ces éléments, les flux de déposition semblent sous estimé du fait de la prise

en compte uniquement de la part contenue dans la fraction acido-soluble des particules associée à une origine terrigènes pour ces éléments.

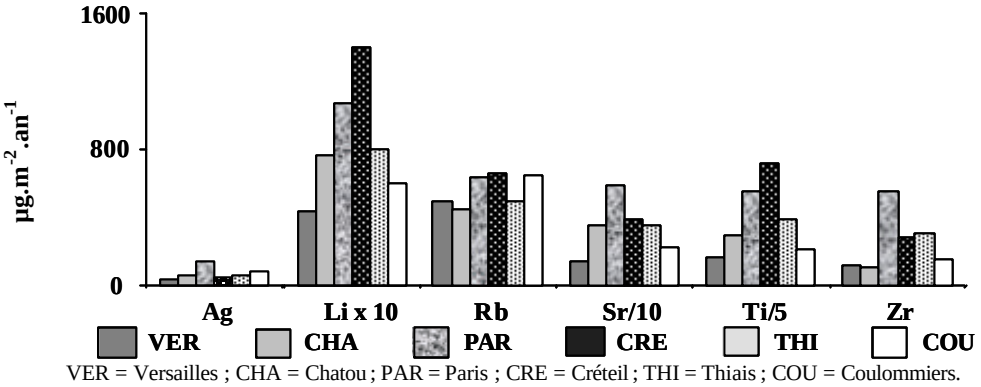


Figure 35. Flux annuels de déposition atmosphériques ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de Ag, Li, Rb, Sr, Ti et Zr déterminés sur six sites de la région parisienne dans la fraction acido-soluble.

III.3 Conclusion

La distribution spatiale des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques nous a permis d'apporter des informations sur l'origine des particules atmosphériques sur la région. Ainsi, une distinction des origines est apparue suivant la spéciation chimique des éléments Al, Si et Fe. Pour ces derniers, les sources terrigènes émettent principalement des particules sous forme insoluble avec des flux similaires sur l'ensemble des six sites alors que les sources anthropiques émettent des particules sous forme acido-soluble avec des flux plus élevés sur les sites les plus urbains (Paris et Créteil).

L'étude des éléments dans la fraction acido-soluble a permis d'émettre deux hypothèses concernant la provenance des particules atmosphériques. Ainsi, ces derniers peuvent être émis par des sources différentes près de chaque site avec des intensités plus fortes près des zones les plus urbanisées, comme c'est probablement le cas des éléments tels le Cd ou le Ni. Ou bien, les zones urbaines sont considérées comme des sources majeures et elles influencent les flux de retombées atmosphériques des zones les plus éloignées, comme par exemple dans le cas de Al, Si et Fe.

IV PROSPECTION SUR LES SOURCES D'ELEMENTS INORGANIQUES

Dans un but de prospection des sources des éléments inorganiques atmosphériques, nous allons appliquer trois outils aux données de retombées atmosphériques obtenues, de façon hebdomadaire et mensuelle. Deux de ces outils, le facteur d'enrichissement (FE) et l'analyse en composantes principales (ACP) ont déjà été utilisés dans un objectif de détermination des origines. Le troisième, portant sur l'étude de ratios d'éléments a été principalement développé pour l'étude des hydrocarbures et très peu appliqué aux éléments inorganiques.

IV.1 Facteur d'enrichissement

Le calcul des facteurs d'enrichissement est communément utilisé comme première approche dans la détermination des sources des éléments inorganiques (Chapitre II, paragraphe II). Cette méthode consiste à utiliser un élément de référence d'origine terrigène, principalement l'Al, le Fe ou le Si qui sont reconnus comme majoritairement émis par les sources terrigènes (Gao *et al.*, 2002 ; Kim *et al.*, 2000), afin de déterminer la part terrigène des

apports atmosphériques. Le facteur d'enrichissement d'un élément X contenu dans un échantillon, par rapport à un élément de référence est obtenu par :

$$FE_X = \frac{\left[X\right]/\left[réf\right]_{éch}}{\left[X\right]/\left[réf\right]_{sol}} \qquad (3)$$

FE_X représente le facteur d'enrichissement de l'élément X, [réf] étant la teneur de l'élément de référence dans l'échantillon et l'échantillon de comparaison. Ainsi, le rapport d'un élément avec sa référence dans les échantillons, constitués dans notre cas par les particules atmosphériques, divisé par le même rapport obtenu dans un échantillon de sol permet de distinguer la fraction terrigène de cet élément. Si le FE est proche ou égal à l'unité, l'élément peut être considéré comme majoritairement d'origine terrigène et si le FE est supérieur à l'unité, l'origine sera considérée comme non terrigène. Dans notre cas, le choix de l'élément de référence s'est porté sur le Si. En effet, aucune différence notable des résultats des FE n'est apparue lors de l'utilisation de l'Al comme élément de référence. De plus, le Fe est l'élément le plus contenu dans la fraction acido-soluble des particules atmosphériques (48-60 %), et cette fraction est plus susceptible de provenir des sources anthropiques (Chapitre V, paragraphe III.1). Cependant, afin de diminuer les probabilités de provenance anthropique de l'élément de référence, nous avons considéré uniquement le Si contenu dans la fraction insoluble des particules, fraction qui est prépondérante et majoritairement d'origine terrigène (Chapitre V, paragraphe III.1). Les valeurs de référence utilisées pour la constitution du sol présentent une grande variabilité suivant l'emplacement géographique des différentes études considérées (Guieu et Thomas, 1996 ; Martin et Whitfield, 1983 ; Masson, 1982 ; Taylor et McLennan, 1995), c'est pourquoi nous nous sommes basés sur les informations recueillies par Wedepohl (1995) regroupées dans le Tableau 40 qui donne des compositions moyennes à l'échelle européenne.

Tableau 40. Composition de la croûte continentale supérieure (%) de l'Europe de l'ouest (Wedepohl, 1995).

Ag	**Al**	**Ba**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**
$7{,}37 \times 10^{-06}$	$7{,}96 \times 10^{+00}$	$6{,}15 \times 10^{-02}$	$3{,}85 \times 10^{+00}$	$1{,}05 \times 10^{-05}$	$2{,}53 \times 10^{-03}$	$1{,}33 \times 10^{-02}$	$2{,}63 \times 10^{-03}$	$4{,}32 \times 10^{+00}$
K	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**P**	**Pb**	**Rb**
$2{,}14 \times 10^{+00}$	$1{,}89 \times 10^{-03}$	$2{,}20 \times 10^{+00}$	$7{,}54 \times 10^{-02}$	$2{,}36 \times 10^{+00}$	$5{,}90 \times 10^{-03}$	$7{,}97 \times 10^{-02}$	$1{,}56 \times 10^{-03}$	$8{,}21 \times 10^{-03}$
S	**Sb**	**Si**	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
$7{,}34 \times 10^{-02}$	$3{,}16 \times 10^{-05}$	$2{,}88 \times 10^{+01}$	$2{,}42 \times 10^{-04}$	$3{,}51 \times 10^{-02}$	$4{,}22 \times 10^{-01}$	$1{,}03 \times 10^{-02}$	$6{,}84 \times 10^{-03}$	$2{,}14 \times 10^{-02}$

Ces valeurs représentent la composition moyenne de la croûte supérieure (de 0 à 20 km de profondeur) de l'écorce terrestre entre la mer Baltique et les Alpes, composé majoritairement de gneiss, granite et de sédiments. A partir de ces informations, nous avons calculé le FE des particules atmosphériques, selon l'équation (3), pour chacun des six sites de la région parisienne. Nous nous sommes basés sur les flux annuels de retombées atmosphériques obtenus grâce aux collectes mensuelles. Nous avons ainsi calculé des facteurs d'enrichissement pour chacun des éléments et pour chaque site en utilisant les flux mensuels (Annexe 5). En considérant les résultats obtenus pour chacun des sites comme des réplicats de valeurs, nous avons calculé une moyenne du FE pour chaque élément. La Figure 36 présente la valeur moyenne (n = 6) du FE des retombées atmosphériques de la région parisienne en décrivant, pour chaque élément l'amplitude de l'écart type.

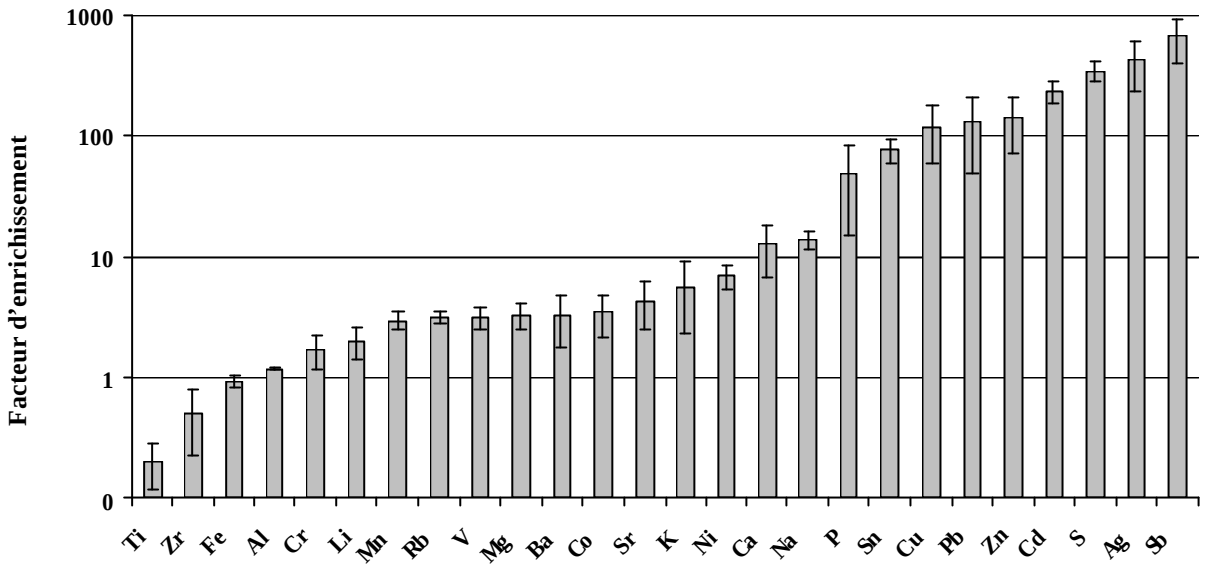


Figure 36. Valeurs moyennes (± écart type) des facteurs d'enrichissement (FE) calculés sur les sites de collecte (n = 6) en utilisant le Si comme élément de référence.

Le FE permet de distinguer les éléments suivant quatre groupes. Tout d'abord, le premier groupe, composé du Ti et du Zr, présente des FE respectivement de 0,2 et 0,5. Ce résultat provient probablement de nos lacunes dans le dosage de ces éléments dans la fraction insoluble. Le second groupe contient le Fe et l'Al provenant de la fraction insoluble des retombées atmosphériques. Pour ces éléments, les FE moyens égaux respectivement à 0,9 et 1,2 montrent l'origine terrigène prépondérante de ces éléments sous forme insoluble. Le troisième groupe (Cr, Li, Mn, Rb, V, Mg, Ba, Co, Sr, K et Ni) possède des FE compris entre 2 et 7, dénotant un apport majoritairement non terrigène. Il apparaît que certains auteurs, comme par exemple Gao *et al* (2002), ne favorisent pas l'utilisation du FE pour des valeurs comprises entre 2 et 5 du fait des facteurs d'erreur potentiels. De plus, le fait que nous ne considérions dans ce travail uniquement les éléments contenus dans la fraction acido-soluble peut engendrer une sur estimation des FE ou encore une sous-estimation des apports terrigènes. Néanmoins, dans notre cas, les FE supérieurs à l'unité, associés à l'augmentation marquée des flux sur les sites les plus urbanisés confirment un apport important des origines non terrigène et même anthropique de ces éléments. Enfin, le dernier groupe (Ca, Na, P, Sn, Cu, Pb, Zn, Cd, S, Ag, Sb), présente des apports non terrigènes (FE > 10).

Ainsi, l'association des trois figures précédentes (Figure 34, Figure 35, Figure 36) nous indique que, hormis l'Al et le Fe, la plupart des éléments étudiés ne sont pas d'origine terrigène. En effet, le K et le P présentent des comportements atypiques en terme de distribution spatiale de leur flux de déposition ne permettant pas de confirmer leur origine anthropique.

IV.2 Analyse en composantes principales

L'étude de l'analyse en composante principale a portée sur les données de flux de retombées atmosphériques obtenues lors des collectes hebdomadaires sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre juillet 2001 et novembre 2002. En effet, cette analyse factorielle nécessite que le nombre d'observation soit supérieur au nombre de variables. Ainsi, nous avons tout d'abord étudié les axes factoriels obtenus en considérant les éléments mesurés dans la fraction totale (Al, Si et Fe) avant d'étendre l'étude à l'ensemble des éléments, sur chacun des sites. Enfin, afin de compléter cette approche statistique, nous avons étudié les plans factoriels

obtenus pour tous les éléments sur tous les sites. Cependant, avant la description des résultats obtenus, il convient de décrire brièvement cette méthode statistique.

IV.2.1 Description de la méthode

Il existe plusieurs méthodes statistiques qui permettent de résumer l'information contenue dans une matrice de données. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) permet (1) de réduire le nombre de variables et (2) de détecter une structure dans les relations entre variables, c'est-à-dire les ordonner. Par conséquent, l'ACP est utilisée comme une méthode de synthèse des données (ou « réduction ») et de détection de structure. La réduction des données à l'aide d'une analyse factorielle se base sur la logique de rotation des axes. Dans un espace à deux dimensions, deux variables x et y corrélées décrivent un nuage de points ayant une forme, une structure particulière. L'étude de la structure de ce nuage peut être effectuée, par exemple, par la comparaison de la tendance centrale des deux variables, c'est-à-dire par l'étude de la dispersion des points autour des centres de gravité (comparaison des moyennes). En présence de plus de deux variables, l'étude s'effectue alors dans un «espace », de la même manière que deux variables décrivent un plan. Ainsi, avec trois variables, il est possible de tracer un nuage de points tridimensionnel et ajuster un plan à travers les données. Avec plus de trois variables, il devient impossible d'illustrer les points dans un nuage, toutefois, la logique de rotation des axes pour maximiser la variance d'un facteur demeure identique. Après avoir trouvé la droite pour laquelle la variance est maximale (appelée composante principale, axe factoriel ou facteur), il demeure une certaine dispersion autour de ce dernier. Dans l'ACP, dès lors que le premier facteur a été extrait, un second sera cherché afin de maximiser la dispersion restante, et ainsi de suite. Etant donné que chaque facteur consécutif est défini pour maximiser la dispersion qui n'est pas captée par le facteur précédent, les facteurs consécutifs sont indépendants les uns des autres.

L'interprétation des composantes principales extraites comprend deux étapes. La première consiste à examiner l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Cette inertie est estimée par les valeurs propres (encore appelée variance expliquée). La deuxième étape consiste à examiner les éléments (variables ou observations) contribuant à la construction et à la définition des composantes principales extraites.

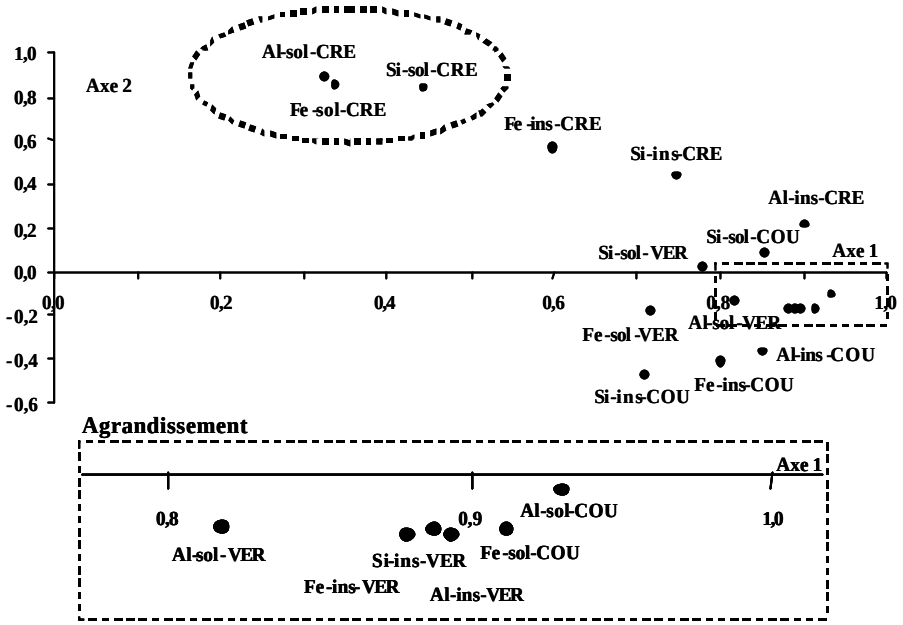
- ✍ Les valeurs propres définissent l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points c'est-à-dire l'étendue de ce nuage dans la direction définie par l'axe factoriel. Ainsi, le pourcentage d'inertie définit le pouvoir explicatif de chaque composante.
- ✍ Les coordonnées des variables définissent la contribution de chaque variable à l'inertie d'une composante principale, ils fournissent donc une estimation de la participation d'une variable à la formation d'une composante principale. Les coordonnées des variables peuvent donc être interprétées comme des corrélations entre les composantes principales et les variables.

Les analyses en composantes principales ont été effectuées avec la macro «Hydrolab 98.2 » réalisée pour le logiciel Microsoft Excel par N. Mouhous (Cereve) et J.P. Labordes (U.P.R.E.S.A. 6046 - CNRS).

IV.2.2 Cas des éléments dans la fraction totale

Afin de confirmer les corrélations existantes entre les flux des éléments Al, Si et Fe contenus dans les fractions acido-solubles et insolubles (Chapitre V, paragraphe III.1), nous avons effectué une analyse en composantes principales des données recueillies dans chacune des fractions. La Figure 37 présente la projection suivant les composantes principales 1 et 2 des données de flux de retombées atmosphériques hebdomadaires des fractions acido-soluble et

insoluble d'Al, Si et Fe sur chacun des trois sites de collecte : Versailles, Créteil et Coulommiers. Les coordonnées obtenues pour chacune des six composantes principales définies sont placées dans l'Annexe 6.



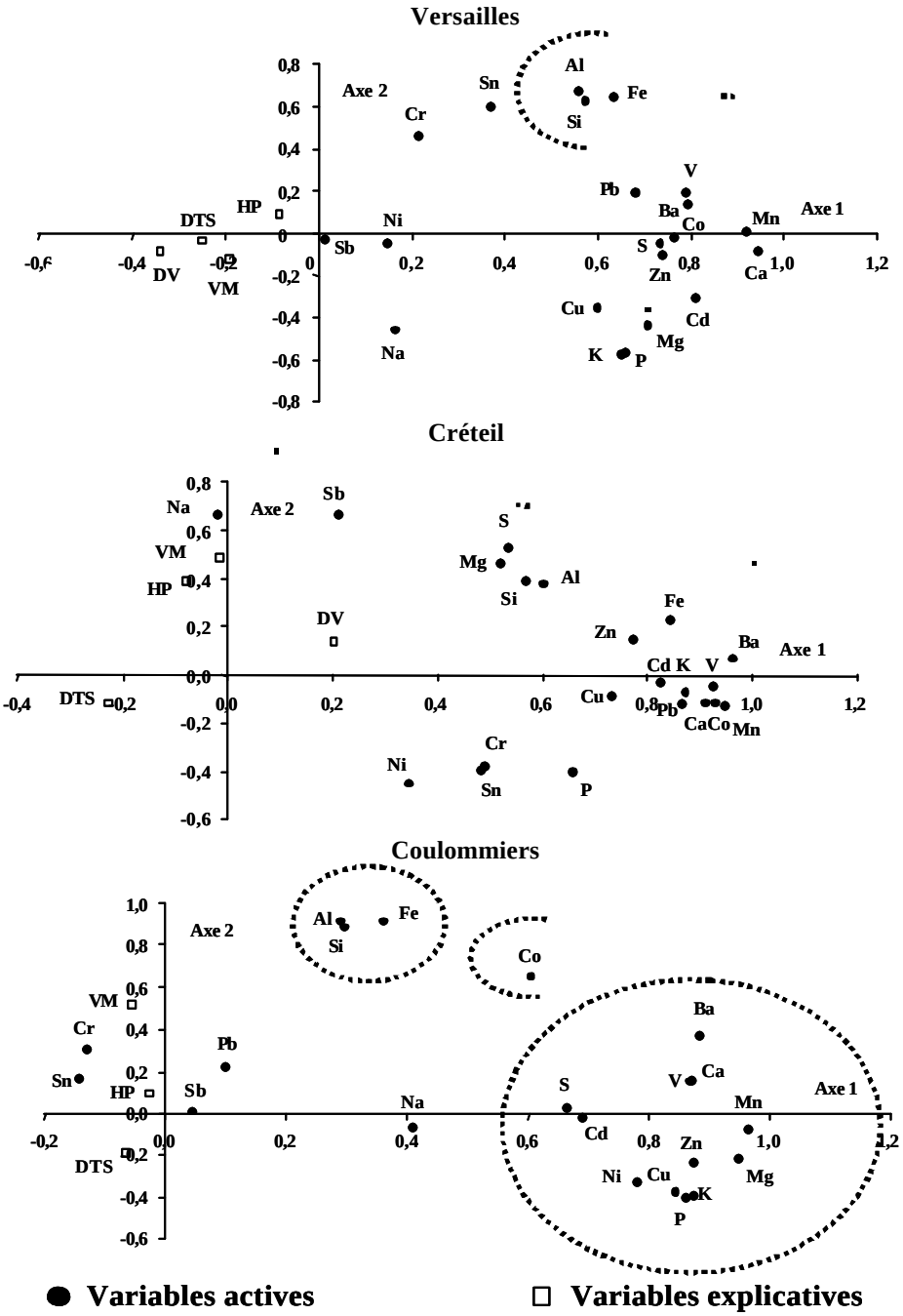
sol = fraction acido-soluble ; ins = fraction insoluble ; VER = Versailles ; CRE = Créteil ; COU = Coulommiers.

Figure 37. Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) obtenus sur les axes 1 et 2 avec les flux de retombées atmosphériques hebdomadaires des fractions acido-soluble et insoluble d'Al, Si et Fe sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers.

Suivant cette représentation, deux groupes d'éléments se distinguent. D'une part, participant à la construction du premier facteur (axe 1), un groupe est constitué de l'ensemble des éléments des sites de Versailles et de Coulommiers, tant contenus dans la fraction insoluble qu'acido-soluble ainsi que des éléments contenus dans la fraction insoluble du site de Créteil. Cet axe, qui explique 59 % de la variance, montre le comportement similaire de ces éléments, dû probablement à leur origine commune. Le second groupe, composé de l'Al, Si et Fe dans la fraction acido-soluble du site de Créteil se distingue sur le second facteur (axe 2). Cet axe, qui contribue à l'explication de 20 % de la variance montre le comportement différent des éléments contenus dans cette fraction en milieu urbain par rapport à la fraction insoluble. Ainsi, la fraction acido-soluble des éléments déposés sur le site urbain semble bien se distinguer de la fraction insoluble, résultant probablement d'une origine distincte.

IV.2.3 Cas de tous les éléments en fonction des sites

La Figure 38 présente la projection suivant les axes 1 et 2 des variables obtenues sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers lors des collectes hebdomadaires.



DTS = Durées de temps sec (%) ; VM = Vitesse du vent moyen ($m.s^{-1}$) ; HP = hauteurs de précipitations (mm) ; Les éléments Al, Si et Fe ont été considérés dans leur fraction acido-soluble.

Figure 38. Résultats de l'analyse en composantes principales suivant les axes 1 et 2 avec les flux de retombées atmosphériques totales hebdomadaires sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers.

Nous avons également projeté dans ces ACP des paramètres explicatifs concernant les données météorologiques tels la durée de temps sec, en pourcentage de la période de collecte (DTS), la hauteur de précipitation, en mm (HP) et la vitesse moyenne du vent, en $m.s^{-1}$ (VM).

Les valeurs obtenues lors de cette ACP pour l'ensemble des six axes définis et leur taux d'inertie sont présentés en annexe 7. Etant données que les fractions insolubles de Al, Si et Fe ont été considérées comme d'origine terrigène, nous nous sommes uniquement intéressé dans cette analyse, à leur fraction acido-soluble.

Globalement, quel que soit le site considéré, le premier axe, expliquant respectivement 42, 51 et 45 % de la variance totale à Versailles, Créteil et Coulommiers, est construit à l'aide de la majorité des éléments considérés, tels Ba, Ca, Cd, Cu, Mn, V et Zn. Les travaux antérieurs ont montré que ces éléments avaient tous une origine anthropique majoritaire, provenant de sources telles le trafic automobile, l'incinération d'ordures ménagères ou encore la combustion de charbon et de fioul lourd (Alloway, 1990 ; Cadle et Mulawa, 1997 ; Pakkanen *et al.*, 2001a ; Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001 ; Yan *et al.*, 2001). Ainsi, nous pouvons attribuer à ce premier axe une origine anthropique, sans toutefois pouvoir émettre une hypothèse plus précise des sources. A partir de cette hypothèse, nous pouvons constater un apport anthropique d'autres éléments, participant à la construction de cet axe suivant les sites : exemple du K, P et Mg à Versailles et Coulommiers et du Fe, K et Pb à Créteil.

Sur le site de Versailles, deux groupes d'éléments expliquent à la fois les variances des axes 1 et 2 sans être corrélés entre eux. Un premier groupe, composé de Al, Si et Fe, participe à l'explication des axes 1 et 2 respectivement dû à des apports anthropiques et terrigènes de ces éléments. Le second groupe, comprenant K, P et Mg explique d'une part l'axe 1, montrant des apports anthropiques et, d'autre part, l'axe 2, montrant probablement des apports biologiques (Higgins *et al.*, 2003 ; Lee *et al.*, 1997 ; Woods *et al.*, 2002). Ce second groupe, anti-corrélé au premier, montre l'antagonisme qui existe entre les deux origines considérées. En effet, lors des activités agricoles, il y a une remise en suspension des particules du sol, riches en Al, Si et Fe avec une probable évacuation des espèces vivantes (oiseaux, insectes, etc.). Ces espèces reviennent à la fin de cette période de perturbation avec des apports de K, P et Mg.

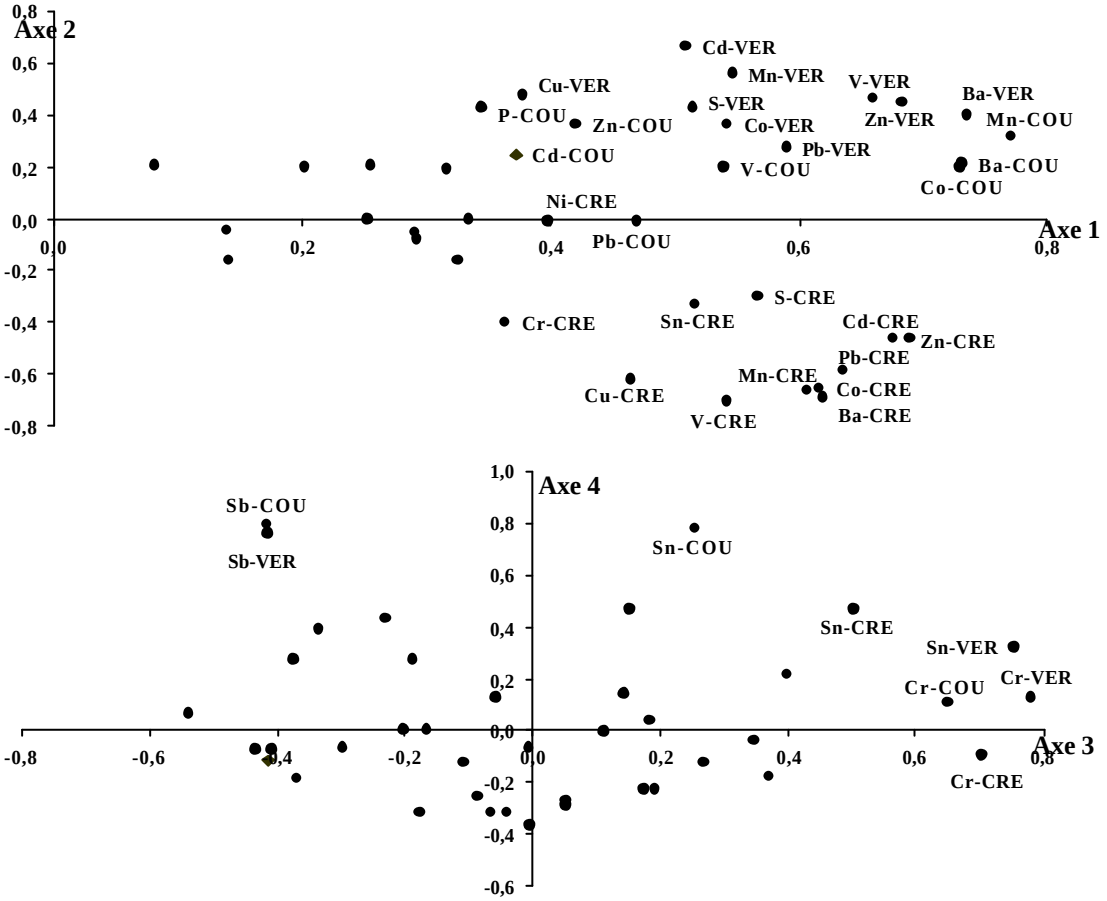
Sur le site de Créteil, trois groupes d'éléments se distinguent. Comme nous l'avons déjà vu, le premier groupe, participant à la construction de l'axe 1, contient des éléments principalement d'origine anthropique. Le second groupe, composé de Si, Al, Mg et S, participe à l'inertie des axes 1 et 2 alors que le troisième, comprenant Na et Sb, explique la variance de l'axe 2 uniquement. Contrairement au cas précédent, la multiplicité des sources autour de ce site engendre un phénomène de mélange des particules atmosphériques. Ainsi, le groupe Al, Si, Mg et S semble provenir de deux sources anthropiques différentes, une première commune à la majorité des éléments (axe 1) et une autre émettant également du Na et Sb. Des hypothèses peuvent être émises quant aux sources potentielles de ces éléments en se basant sur les travaux antérieurs. Le premier axe indique que le trafic automobile peut être considéré comme une origine importante, dû à la présence de Ba, Ca, Cd, Cu, Mn et Zn (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Valiulis *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001). Le second axe, portant entre autres le Na et Sb, semble indiquer un apport des usines d'incinération (Pacyna et Pacyna, 2001). Cependant, la présence du Si et Al, en milieu urbain, peut également montrer la combustion du charbon comme source potentielle (Querol *et al.*, 1996).

Enfin, sur le site de Coulommiers, deux groupes d'éléments sont distingués avec, d'une part, un ensemble d'origine anthropique suivant l'axe 1, comprenant probablement un mélange de différentes sources et, d'autre part, Al, Si et Fe qui se distinguent suivant l'axe 2 avec l'hypothèse d'une provenance terrigène. Le Co, qui se distingue suivant ces deux axes, semble provenir des deux types de sources.

Globalement, il est à noter l'absence de corrélation entre les éléments et les paramètres météorologiques. Cette constatation semble indiquer qu'apparemment, les conditions météorologiques prises en considération n'affectent pas de façon significative les flux de déposition des différents éléments suivant les différents sites ou sources.

IV.2.4 Analyse commune de tous les sites

Dans le but de comparer le comportement des éléments suivant les sites, nous avons effectué une même analyse en composantes principales sur l'ensemble des éléments métalliques obtenus sur les trois sites de collecte. La Figure 39 présente la projection des variables actives pour l'ensemble des valeurs de flux atmosphériques des éléments traces métalliques des trois sites suivant les axes 1-2 et 3-4. Les noms des variables non définies de façon significative n'ont pas été reportés sur la représentation pour des raisons de clarté. Les coordonnées des projections de ces variables actives ont été placées en annexe 8.



VER = Versailles ; CRE = Créteil ; COU = Coulommiers.

Figure 39. Représentations de l'analyse en composantes principales par rapport aux axes 1-2 et 3-4 obtenus sur l'ensemble des sites de collecte hebdomadaire.

Le premier résultat marquant provient de l'inertie des axes définis. En effet, la variance cumulée, expliquée par les 6 axes, est de 77 %, montrant l'implication de chacun de ces axes pour une part non négligeable, respectivement 26, 15, 12, 10, 9 et 5 % dans l'explication des variances. Ceci montre la grande diversité des origines des éléments.

Considérant la projection suivant les axes 1 et 2, deux nuages de points se distinguent. D'une part, expliquant positivement les variances des axes 1 et 2, un nuage de points correspond aux flux déterminés sur les sites de Versailles et Coulommiers. Ce nuage contient

des éléments tels Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Pb et V. D'autre part, anti-corrélé à ce groupe, un second nuage apparaît, formé des mêmes éléments, mais uniquement sur le site de Créteil. Ce résultat met en évidence, soit la distinction des sources des éléments entre les sites de Versailles-Coulommiers et Créteil, soit plus vraisemblablement, un impact similaire des sources urbaines sur les sites de Coulommiers et Versailles.

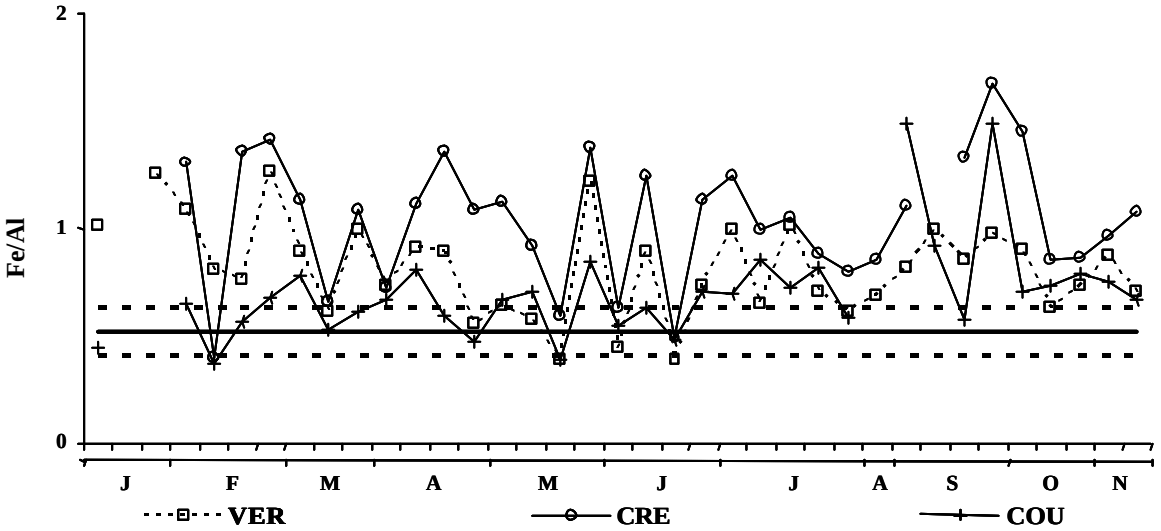
La projection suivant les axes 3 et 4 montre la distinction du Sb entre les deux groupes de sites comme précédemment. Dans le cas du Cr, et dans une moindre mesure pour le Sn, un comportement similaire sur les trois sites est visible.

IV.3 Etude des ratios caractéristiques

Comme nous l'avons vu lors de la synthèse bibliographique, trois types de sources sont caractérisés par des rapports d'éléments inorganiques. Les ratios Fe/Al, K/Na et Cu/Sb permettent la distinction des origines respectivement terrigène, marine et anthropique (Chapitre II, paragraphe II.3). Ainsi, afin de mieux comprendre l'origine des particules atmosphériques, nous avons calculé ces trois ratios pour l'ensemble des flux de retombées atmosphériques totales obtenues sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers lors des collectes hebdomadaires.

IV.3.1 Le ratio Fe/Al

La Figure 40 présente l'évolution temporelle du ratio Fe/Al obtenu à partir des flux hebdomadaires de Fe et Al contenus dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble) des particules issues des retombées atmosphériques entre janvier et novembre 2002.



VER = Versailles ; CRE = Créteil ; COU = Coulommiers.

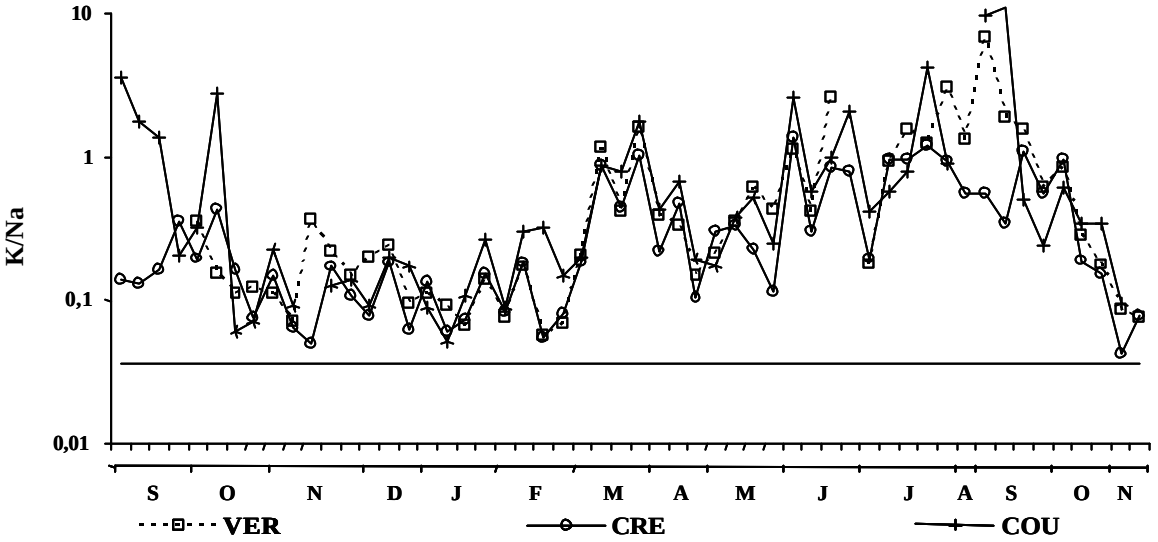
Figure 40. Evolution hebdomadaire du ratio Fe/Al sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre janvier et novembre 2002. La droite représente la valeur caractéristique de 0,52 (± 0,11) représentant les apports terrigènes (Chapitre II, paragraphe II.3.2).

Sur cette figure, la valeur moyenne du ratio Fe/Al définissant les apports terrigènes (0,52) avec l'écart type associé (0,11) est représentée en pointillé ; cette zone ainsi délimitée sera appelée la zone terrigène (Chapitre II, paragraphe II.3.2). Globalement, l'ensemble des rapports calculés sur les trois sites sont compris entre 0,37 et 1,68 montrant des fluctuations importantes des de ces deux éléments. De plus, les premiers et derniers déciles calculés pour chaque site, 0,56-1,05, 0,64-1,38 et 0,48-0,85 respectivement pour Versailles, Créteil et

Coulommiers, montrent des valeurs de ratios supérieures à celles de la zone terrigène. En effet, seul 22, 6 et 35 % des valeurs sont comprises dans cette zone, respectivement à Versailles, Créteil et Coulommiers. Ces résultats sont confirmés par le test de Student ($\alpha = 0,01$) qui montre des différences significatives entre les moyennes des ratios de chaque site et la valeur caractéristique de l'origine terrigène. Il apparaît donc un enrichissement des retombées atmosphériques en Fe par rapport aux apports purement terrigènes, dû probablement aux sources anthropiques. Néanmoins, un impact terrigène non négligeable est visible sur le site de Coulommiers (un tiers du temps) et, dans une moindre mesure, sur celui de Versailles (un cinquième du temps).

IV.3.2 Le ratio K/Na

La Figure 41 présente l'évolution temporelle du ratio K/Na obtenu à partir des flux hebdomadaires de K et Na contenus dans la fraction acido-soluble des particules de retombées totales entre septembre 2001 et novembre 2002.



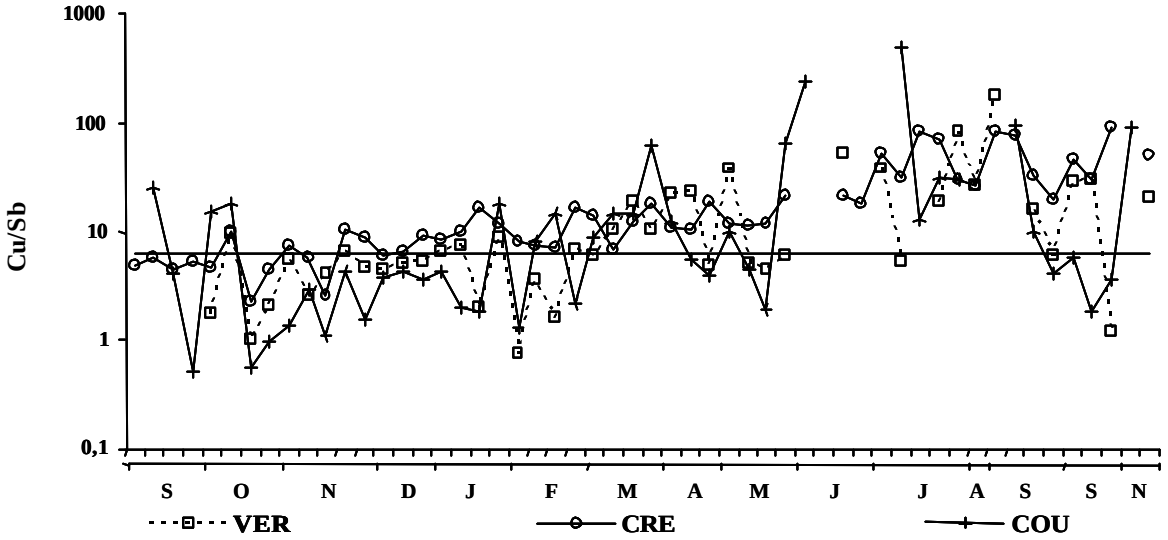
VER = Versailles ; CRE = Créteil ; COU = Coulommiers.

Figure 41. Evolution hebdomadaire du ratio intermétallique K/Na sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre septembre 2001 et novembre 2002. La droite représente la valeur caractéristique de 0,036 de l'apport marin (Thurman, 1994).

Sur cette figure, nous avons représenté la valeur caractéristique du ratio K/Na (0,036) représentative des apports marins (Thurman, 1994). Les valeurs de ratios calculés à partir des données de retombées atmosphériques obtenues sur les trois sites montrent des fluctuations similaires sur l'ensemble de la période d'étude. Néanmoins, l'ensemble des valeurs déterminées, variant entre 0,06 et 6,77 ; 0,04 et 1,38 et entre 0,05 et 11,04 respectivement à Versailles, Créteil et Coulommiers montre des fluctuations de l'ordre d'un facteur 100 entre ces deux éléments. Ce résultat souligne la grande diversité des origines de ces éléments. En effet, l'intervalle des ratios déterminé est représentatif de l'ensemble des sources présentes en milieux urbain et semi urbain (Chapitre II, paragraphe II.3) à savoir terrigènes (K/Na = 0,907), mais également les résidus d'incinération (1,2-1,7), de combustion du charbon (0,11-0,56), du trafic automobile (1,1-4,4) ou de l'industrie (3,8-4,4). Les apports marins ne sont pas discernables par ce ratio du fait de l'enrichissement en K par les autres apports atmosphériques de cette région.

IV.3.3 Le ratio Cu/Sb

Ce troisième ratio permet, de même que dans le cas du Fe/Al, de distinguer les apports terrigènes des apports anthropiques. Les valeurs déterminées dans le cas des apports terrigènes sont de l'ordre de 80 à 125 (Weckwerth, 2001 ; Wedepohl, 1995) alors que les sources anthropiques génèrent principalement des valeurs inférieures à 10. De plus, il apparaît que ce rapport permette la distinction plus spécifique des apports dus au trafic automobile. De nombreux auteurs ont montré que cette source possédait un rapport Cu/Sb égal à 6,2 ± 2,4 (Chapitre II, paragraphe II.3) alors que d'autres sources présentent des valeurs différentes, comme par exemple les usines d'incinération d'ordures ménagères avec un rapport égal à 1,3 ± 0,4 (Sternbeck *et al.*, 2002). La Figure 42 présente l'évolution temporelle du ratio Cu/Sb obtenu à partir des flux hebdomadaires de Cu et Sb contenus dans la fraction acido-soluble des particules de retombées totales entre septembre 2001 et novembre 2002.



VER = Versailles ; CRE = Créteil ; COU = Coulommiers.

Figure 42. Evolution hebdomadaire du ratio Cu/Sb sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre septembre 2001 et novembre 2002. La droite représentatif de la signature automobile (6,2) est représentée.

Sur cette figure, nous avons représenté par une droite, la valeur du ratio Cu/Sb représentatif de la signature automobile (6,2). Les variations temporelles de ce rapport observées pour nos échantillons diffèrent d'un site à l'autre et sont relativement fortes, de l'ordre d'une décade à Créteil, atteignant des facteurs 20 et 50 respectivement à Versailles et Coulommiers. Ce résultat montre, surtout dans le cas de Créteil, une moins grande variabilité des provenances de ces éléments, ou, du moins, un impact moins marqué des apports terrigènes qui semblent à l'origine de la forte amplitude de ce ratio. Cependant, la valeur médiane du ratio, respectivement de 6,2 ; 11,4 et 4,7 à Versailles, Créteil et Coulommiers tend à montrer que la source automobile a un impact prépondérant sur les flux de retombées atmosphériques de ces sites.

IV.4 Conclusion

La prospection sur les sources d'éléments inorganiques issus des retombées atmosphériques s'est basée sur l'utilisation de trois outils. Premièrement, nous avons calculé un facteur d'enrichissement nous permettant de distinguer les apports terrigènes des autres types

d'apports. Cette première étape a permis de classer les éléments suivant 3 groupes distincts définis de la façon suivante :

- ✍ L'Al, Si et Fe dont l'origine de la fraction insoluble des particules atmosphériques est fort probablement terrigène ;
- ✍ Les éléments Cr, Li, Mn, Rb, V, Mg, Ba, Co, K et Ni dont l'origine ne semble pas uniquement terrigène ;
- ✍ Les éléments Ca, Na, P, Sn, Cu, Pb, Zn, Cd, S, Ag, Sb dont la part d'origine terrigène est négligeable.

La deuxième étape, utilisant l'analyse en composantes principales a montré d'une part la distinction claire de comportement de Al, Si et Fe suivant leur appartenance à la fraction acido-soluble ou insoluble, principalement en milieu urbain. D'autre part, il est apparu un mélange atmosphérique des éléments (Ba, Ca, Cd, Cu, Mn et Zn) ne permettant pas une détermination précise des différentes origines principalement anthropiques. Cependant, en milieu plus faiblement urbanisé (Coulommiers), même en présence d'une influence des émissions des zones les plus urbanisées, une distinction des apports anthropiques et terrigènes est possible.

Le dernier outil, utilisant des ratios caractéristiques de la littérature (Fe/Al, Cu/Sb et K/Na), nous a permis de constater un enrichissement en Fe et en K des particules atmosphériques et un impact relativement marqué des sources automobiles sur les flux de retombées atmosphériques des trois sites.

V CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les variations temporelle et spatiale des flux de retombées atmosphériques de nombreux éléments minéraux et de composés organiques. Cette étude nous a permis, d'une part, de mieux comprendre les mécanismes de déposition des retombées atmosphériques et, d'autre part, d'affiner les connaissances sur l'origine de ces dépositions.

Concernant les éléments inorganiques, nous avons toujours distingué les éléments Al, Si et Fe, étudiés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble), des retombées atmosphériques des autres éléments, considérées uniquement dans la fraction acido-soluble. Ce choix est basé sur l'hypothèse que l'ensemble des éléments provenant des sources anthropiques se trouve majoritairement dans la fraction acido-soluble des particules atmosphériques. Ainsi, ces trois éléments, présents sous forme acido-soluble dans des proportions respectivement de 22-33, 16-18 et 48-60 % montrent des variations identiques entre eux et entre les sites, avec des flux croissants au printemps. De plus, en ne considérant que la part contenue dans la fraction insoluble, les flux de déposition apparaissent comme identiques sur les six sites de collectes. Ces résultats, associés à ceux obtenus lors de l'étude du facteur d'enrichissement indiquent que ces éléments, dans cette fraction, sont d'origine principalement terrigène. Par contre, leur part, contenue dans la fraction acido-soluble, mais également pour l'ensemble des autres éléments, montre bien des origines anthropiques. En effet, quel que soit l'élément considéré dans cette fraction, les flux de déposition ne montrent d'une part, aucune variation saisonnière significative et, d'autre part, présentent des quantités de déposition plus fortes dans les zones les plus urbanisées (Paris et Créteil). Toutefois, deux exceptions, le K et le P, semblent provenir d'origine biologique avec des quantités plus fortes sur les sites de Chatou et Thiais. Cependant, il est apparu une forte baisse de ces quantités de déposition durant ces dix dernières années. En effet, entre novembre 1994 et novembre 2002, nous avons estimé que les flux de retombées atmosphériques, principalement déposées sous forme de dépôts secs, avaient diminué de

facteurs respectivement 16 ; 2,5 ; 4 et 7,5 dans le cas du Cd, Cu, Pb et Zn sur le site de Créteil. Cependant, les flux de Cu et de Zn n'ont pas varié durant cette période sur le site de Paris.

L'étude des retombées atmosphériques de composés organiques, comprenant les hydrocarbures aliphatiques (*n*-C8 à *n*-C33) et aromatiques (les 16 HAP considérés par l'US-EPA) (Chapitre I) a montré une augmentation significative des flux de déposition des deux types d'éléments en hiver en zone urbaine. Concernant les HAP, le chauffage urbain semble à l'origine de cette augmentation estimée à 40 % à Paris et 20 % à Créteil. De plus, la description des origines des retombées atmosphériques d'hydrocarbures indique principalement des sources biologiques pour les hydrocarbures aliphatiques (présence majoritaire de composés lourds, c'est à dire n>20) et pyrolytiques pour les HAP (présence majoritaire de phénanthrène, fluoranthène et pyrène).

Ainsi, nos objectifs, qui étaient de caractériser finement les flux de déposition atmosphériques d'éléments inorganiques et organiques sur l'ensemble de la région Ile-de-France ont été atteints. Les différences de flux observées ne sont plus imputables à des différences de méthodologie de collecte, de traitement d'échantillons ou de techniques analytiques puisque l'ensemble des données a été recueilli selon le même protocole. Les différences observées reflètent, sans ambiguïté, les différences d'apports quantitatifs des principales sources de ces éléments sur les milieux environnants. Cependant, cette approche ne nous renseigne aucunement sur l'impact de ces retombées tant en milieu urbain que rural (ou semi-urbain). De plus, l'étude de l'origine des micropolluants a montré les limites des outils exploités, principalement concernant les éléments inorganiques. En effet, le grand nombre d'outils utilisés lors de l'étude de l'origine des hydrocarbures, associé à la spécificité de certaines molécules par rapport à leurs sources, permet une bonne distinction des origines, à savoir biologiques, pétrolières et pyrolytiques. Dans le cas des éléments minéraux, la multiplicité des sources pour les mêmes éléments, liée au nombre limité de signatures caractéristiques de ces sources, ne permet pas une identification aussi fiable, mais seulement l'émission d'hypothèses sur leurs principales origines. Pour ces raisons, dans les chapitres suivants, nous allons, premièrement, évaluer les apports d'éléments inorganiques sur les milieux urbain et semi-urbain, et évaluer l'impact de ces éléments sur ces milieux. Puis, dans un second temps, nous tenterons de développer d'autres outils, constitués par des rapports d'éléments inorganiques et caractéristiques des principales sources émettrices vers l'atmosphère en zone urbaine, afin de préciser l'origine des particules atmosphériques

CHAPITRE VI : ESTIMATION ET IMPACT DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES SUR LA REGION PARISIENNE

NASA / ESA - Photographie satellite de la région parisienne.

« La terre n'est pas un don de nos parents, ce sont nos enfants qui nous la prêtent. »

Dans le chapitre précédent, nous avons montré une influence marquée des sources anthropiques sur les flux de déposition atmosphériques d'éléments inorganiques dans la région Ile-de-France. Nous avons distingué deux groupes de sites suivant le niveau de contamination métallique des dépôts atmosphériques : les sites de Versailles et Coulommiers d'une part et ceux de Chatou, Paris, Créteil et Thiais, d'autre part. Chacun de ces deux ensembles a permis d'estimer les flux de déposition en milieu respectivement semi-urbain et urbain. La problématique de ce présent chapitre est la quantification des retombées atmosphériques sur la région, et même sur l'ensemble du bassin de la Seine et l'estimation de leurs impacts en fonction du mode d'occupation du sol. Pour répondre à ces questions, nous avons caractérisé l'occupation du sol de la région Ile-de-France et du bassin de la Seine afin de connaître les types de milieux prépondérants. Puis nous avons associé nos estimations de flux ponctuels suivant les différents types de milieux déterminés, diminuant ainsi les facteurs d'erreur. Dans un second temps, nous avons comparé les apports atmosphériques de ces éléments, suivant les deux types de milieux prépondérants (urbain et agricole) du bassin de la Seine, aux autres modes d'apports afin d'évaluer l'impact des dépôts atmosphériques.

I RETOMBEES ATMOSPHERIQUES EN ILE-DE-FRANCE

I.1 Caractéristiques de la région

L'occupation du sol de la région Ile-de-France résulte de la combinaison de facteurs naturels et historiques. Les conditions climatiques tempérées du bassin de la Seine, le relief constitué de grandes étendues planes ou encore la présence d'une couverture limoneuse fertile ont présenté très tôt des conditions favorables à l'installation de l'agriculture. Parallèlement au développement de cette activité, l'émergence du réseau urbain s'est majoritairement effectuée le long, ou à l'intersection des axes fluviaux et terrestres. Après une longue et progressive évolution, les activités économiques ont connu, depuis une cinquantaine d'années, des mutations fondamentales. Ces dernières, induisant une dégradation des ressources naturelles, sont principalement dues au développement conjoint des activités agricoles, de l'urbanisation et de l'industrialisation sur la région. Depuis une vingtaine d'années, la dynamique globale qui gouverne l'urbanisation en Ile-de-France se poursuit : l'occupation des sols à Paris est entièrement figée, la petite couronne (comprenant les départements de Seine-Saint-Denis, Hauts-de-Seine et Val-de-Marne) ne participe que très marginalement à l'extension urbaine et, c'est en grande couronne (comprenant les département du Val-d'Oise, Essonne, Yvelines et Seine-et-Marne) que s'effectue l'urbanisation nouvelle. Entre 1994 et 1999, l'expansion de l'urbanisation a été évaluée à 0,02 ; 1,13 et 22 km² par an respectivement à Paris, dans la petite couronne et dans la grande couronne. Le Tableau 41 regroupe de façon détaillée le mode d'occupation des sols de la région.

Tableau 41. Occupation du sol en Ile-de-France (km²) en 1999 *(Henin* et al.*, 2001)*.

Zones	Surface occupée (km²)
Forestières/ parcs naturels	2 850
Autres rurales / Eaux	375
Agricoles	6 333
Urbaines imperméables	1 789
Urbaines perméables	725

Sur les 12 000 km² que compte cette région, 75 % sont des espaces naturels, agricoles ou forestiers, soit un total de 9 500 km², et 25 % sont des espaces urbanisés (2 500 km²). Au sein des espaces urbanisés, les espaces urbains construits représentent 1 780 km², soit 15,5 % du total régional. Les espaces urbains ouverts et non construits (parcs, jardins, terrains sportifs, etc.) couvrent 725 km², soit 5,3 % du total régional. Cependant, la répartition des espaces

naturels et urbains est inversée entre la zone centrale (Paris et petite couronne) et les quatre départements de grande couronne. En effet, la zone centrale est urbanisée à 85 % et possède 15 % d'espaces naturels, agricoles ou boisés alors que la grande couronne compte seulement 17 % d'espaces urbains. Ainsi, les zones urbaines et les zones boisées occupent une supérficie équivalente, avec des surfaces respectivement de 2500 et 2850 km², cependant, c'est une surface majoritairement agricole qui recouvre la région avec une superficie totale de 6300 km².

A l'échelle du bassin de la Seine (67 500 km^2), il apparaît une forte homogénéité de la géologie, du relief et du climat comparée à celles des autres grands bassins français. Seulement 1 % du bassin dépasse l'altitude de 550 m et l'utilisation du sol est dominée par la grande culture (céréales, cultures industrielles, légumes secs, protéagineux) souvent liée à la présence, surtout dans le centre et l'ouest du bassin, d'une couche de limon des plateaux. Cependant, la distribution de la population, et donc l'urbanisation, est très déséquilibrée : sur les 2500 km^2 de la zone urbaine de la région parisienne vivent 10 millions d'habitants et sur les 65 000 km^2 du reste du bassin environ, 7 millions d'habitants (Meybeck *et al.*, 1998). Ainsi, bien que quelques villes moyennes (Beauvais, Reims, etc.) présentent des activités anthropiques, la majorité des zones urbanisées est considérée comme contenue au sein de la région parisienne, sur une surface de 2500 km^2. Ainsi, quelle que soit l'échelle géographique, ce sont les zones urbaines et agricoles qui apparaissent comme prépondérantes.

I.2 Déposition d'éléments inorganiques sur la région

Cette description géographique simplifiée de la région Ile-de-France et du bassin de la Seine, associée aux estimations des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques sur les différents sites de collecte permet d'estimer les quantités d'éléments déposés sur les milieux urbains et ruraux. En première approximation, nous avons distingué 3 types de zones sur l'ensemble du bassin de la Seine : des zones urbaines, semi-urbaines et rurales. La surface des zones urbaines a été estimée à 2 500 km^2, comprenant Paris et la petite couronne constituée des départements des Hauts-de-Seine (92), Seine-Saint-Denis (93) et Val-de-Marne (94). Les zones semi-urbaines, comprenant les départements de la grande couronne : la Seine-et-Marne (77), les Yvelines (78), l'Essonne (91) et le Val-d'Oise (95), occupent une superficie de 9 500 km^2. Enfin, les zones rurales comprennent l'ensemble des autres surfaces du bassin et représentant une superficie de 55 500 km^2. Afin de parvenir à l'estimations des quantités de déposition, nous nous sommes appuyés sur les mesures de flux annuels de retombées atmosphériques obtenus sur les six sites de collecte de la région parisienne. Ces flux, décrits en détail dans le chapitre précédent (Chapitre V, paragraphe III), ont montré des valeurs élevées sur les sites de Chatou, Paris, Créteil et Thiais et des valeurs moins élevées sur les sites de Versailles et Coulommiers. Nous avons donc associé les résultats de flux déterminés sur le premier groupe de sites pour évaluer les quantités se déposant sur les 2500 km^2 de zone urbaine. Les quantités se déposant sur les zones semi-urbaines, quant à elles, ont été calculées à partir des flux déterminés à Versailles et Coulommiers. Pour chaque groupe de site considéré, nous avons calculé un flux moyen, urbain (n = 4) et semi-urbain (n = 2), que nous avons multiplié par la surface de chaque zone considérée. La plus grande approximation concerne l'évaluation des quantités de déposition sur les zones considérées comme rurales. En effet, les flux de déposition mesurés sur les sites de Versailles et Coulommiers ne semblent pas correspondre à des « niveaux de fond » en milieu rural. C'est pourquoi, afin d'estimer le plus finement possible les quantités de déposition sur les zones rurales du bassin de la Seine, nous avons utilisés des flux de retombées atmosphériques mesurés sur un site rural : Vouzon (VOU, 47°38'N, 02°03'E, Loir-et-Cher, 41). Bien que ce site soit placé en dehors du bassin, les flux atmosphériques s'y déposant sont plus représentatifs des « niveaux de fond » atmosphériques. Ces flux de retombées atmosphériques totales (retombées sèches et humides) ont été mesurés

par J.L. Colin du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) (Colin *et al.*, 2003) lors d'une campagne de surveillance des dépositions atmosphériques menée du 25 septembre 2001 au 22 octobre 2002. La collecte des échantillons a été effectuée sur un pas de temps hebdomadaire et leurs modes de traitement et d'analyse, similaire à ceux utilisés durant nos collectes sont décrits en détails dans le Chapitre IV (paragraphe II.1). La différence entre les flux déterminés à Vouzon et dans la région parisienne réside dans la fraction considérée. En effet, durant notre travail nous avons considéré 3 éléments (Al, Si et Fe) dans la fraction totale (fractions insoluble et soluble), les autres éléments étant considérés dans la fraction acido-soluble. Concernant les flux déterminés à Vouzon, ce sont les éléments Al, Fe, K, Mg, Mn, P, Si et Ti qui ont été mesurés dans la fraction totale. Le Tableau 42 présente les flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de retombées atmosphériques totales des éléments métalliques obtenus sur le site de Vouzon avec le rapport entre ces flux et ceux déterminés sur les sites de Versailles et Coulommiers.

Tableau 42. Flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de retombées atmosphériques totales d'éléments inorganiques à Vouzon (41) entre septembre 2001 et octobre 2002 avec le rapport par rapport aux flux déterminés à Versailles et Coulommiers.

	Flux annuels	**Rapports des flux annuels**	
	Vouzon	**Versailles/Vouzon**	**Coulommiers/Vouzon**
Al*	250738	0,8	1,1
Ba	783	2,3	2,6
Ca	175603	2,0	3,9
Cu	530	5,4	4,2
Fe*	62357	1,9	2,1
K*	171831	0,7	1,7
Li	21	2,0	2,9
Mg*	110390	0,9	1,2
Mn*	9451	0,3	0,5
Na	311409	1,8	2,1
P*	55711	0,7	1,8
Pb	393	5,3	4,6
S	262566	1,6	1,6
Si*	826207	0,7	0,9
Sr	705	1,9	3,1
Ti*	7176	0,1	0,1
V	257	2,0	2,2
Zn	3286	3,1	4,3

* données analysées dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble) sur le site de Vouzon.

Globalement, les flux déterminés à Vouzon sont similaires ou inférieurs à ceux des sites de Versailles et Coulommiers. En effet, les rapports entres les flux de chacun de ces sites et ceux du site de Vouzon sont compris entre 0,7 et 5,4. Néanmoins, le Mn et le Ti, présentent des flux supérieurs à Vouzon par rapport respectivement à Versailles et Coulommiers, le rapport étant 0,3 et 0,5 pour le Mn et 0,1 et 0,1 pour le Ti. Ces fortes valeurs sur le site de Vouzon, probablement induites par le fait que ces éléments sont analysés dans la fraction totale des particules alors que sur les autres sites, seul la fraction acido-soluble est dosée. Ce résultat semble indiquer que ces deux éléments ont des origines majoritairement terrigène sur le site de Vouzon en se basant sur le fait que les particules provenant de cette origine sont principalement insolubles (Chapitre I, paragraphe III.3). La sous-estimation des flux de retombées atmosphériques de ces éléments en zone urbaine et semi urbaine est donc confirmée du fait des apports d'origine terrigènes.

Afin d'avoir une estimation des quantités déposés sur l'ensemble du bassin de la Seine, nous avons scindé ce dernier en trois zones, une zones urbaines, englobant Paris et les départements des Hauts-de-Seine (92), Seine-Saint-Denis (93) et Val-de-Marne (94), une zone semi-urbaine comprenant les départements de Seine-et-Marne (77), Yvelines (78), Essonne (91) et Val-d'Oise (95) ; (3) les zones rurales du bassin ne comprennent pas la région Ile-de-France.

Ainsi, en utilisant la moyenne des flux annuels déterminés sur les sites de Chatou, Paris, Thiais et Créteil pour les zones urbaines, la moyenne des flux de Versailles et Coulommiers pour les zones semi-urbaines et les flux de Vouzon pour les zones rurales, nous avons évalué les quantités de déposition d'éléments inorganiques sur le bassin de la Seine (Tableau 43). Nous avons également présenté les flux annuels de certains éléments dans les matières en suspension de la Seine, à l'estuaire de son bassin, à Poses (Meybeck, 2002).

Tableau 43. Estimation des flux annuels ($t.an^{-1}$ et $kg.an^{-1}$) d'éléments inorganiques se déposant sur les différents zones du bassin de la Seine ainsi que les flux annuels de métaux particulaires dans la Seine à Poses (Meybeck, 2002).

		Bassin de la Seine (67 500 km²)					
		Zones urbaines imperméables (1) (1 800 km²)	**Zones urbaines perméables (1) (700 km²)**	**Zones semi-urbaines (2) (9 500 km²)**	**Zones rurales (3) (55 500 km²)**	**Totalité du bassin**	**Estuaire de la Seine(4)**
$t.an^{-1}$	**Na**	1338	542	5790	17283	24953	
	S	1099	445	4029	14572	20146	
	Ca	2368	960	4941	9746	18015	
	K	485	197	1973	9537	12191	
	Mg	314	127	1090	6127	7658	
	Si	1371	556	6312	45854	54093	
	Fe	402	163	1189	3461	5215	27608
	P	152	61	645	3092	3960	
	Al	512	207	2254	13916	16889	39499
	Zn	48	19	116	182	365	333
	Mn	10	4	37	525	575	576
	Cu	17	7	24	29	78	89
	Pb	10	4	19	22	55	87
	Ba	11	4	18	43	76	
	Sr	7	3	17	39	66	
$kg.an^{-1}$	**Ti**	4337	1758	8847	398268	413209	
	Ni	1820	738	6780		> 9337	32000
	V	1443	585	5044	14264	21335	
	Rb	997	404	5464		> 6865	
	Sn	823	334	2891		> 4048	
	Sb	1064	431	2576		> 4072	
	Cr	1086	440	2856		> 4383	100000
	Zr	557	226	1256		> 2038	
	Co	445	180	1042		> 1667	7900
	Li	181	73	493	1166	1913	
	Ag	139	56	519		> 715	
	Cd	109	44	402		> 554	1800

(1) Les zones urbaines comprennent Paris et les départements des Hauts-de-Seine (92), Seine-Saint-Denis (93) et Val-de-Marne (94) ; (2) les zones semi-urbaines comprennent les départements de Seine-et-Marne (77), Yvelines (78), Essonne (91) et Val-d'Oise (95) ; (3) les zones rurales du bassin ne comprennent pas la région Ile-de-France ; (4) Flux en éléments particulaire déterminé dans la Seine à l'estuaire du bassin, situé à Poses (Meybeck, 2002).

Ces résultats montrent l'importance des activités anthropiques sur les flux de retombées atmosphériques. A l'échelle de l'Ile-de-France, pour des éléments tels le Cu, Pb, Ba ou Sr par exemple, les quantités annuelles déposées sur les zones urbaines (respectivement 24, 14, 15 et

10 $t.an^{-1}$) sont similaires à celles des zones semi-urbaines de la région (respectivement 24, 19, 18 et 17 $t.an^{-1}$), or ces zones semi urbaines représentent une surface 4 fois plus importante que les zones urbaines. A l'échelle du bassin de la Seine, l'ampleur et l'importance des flux de retombées atmosphériques apparaissent lorsqu'ils sont comparés aux flux métalliques particulaires de la Seine à l'estuaire du bassin, situé à Poses. Cette comparaison permet de distinguer deux groupes d'éléments. Le premier groupe comprend les éléments Al, Cd, Co, Cr, Fe et Ni pour lesquels les flux annuels particulaires à Poses sont supérieurs aux retombées atmosphériques sur le bassin. Ces éléments présentent des flux à Poses supérieurs d'un facteur respectivement 2,2 ; 2,5 ; 3,4 ; 16.9 ; 4,8 et 2,7 aux retombées atmosphériques. le second groupe, composé du Cu, Mn, Pb et Zn présente des flux annuels de retombées atmosphériques équivalents aux flux déterminés à Poses avec des rapports entre les deux flux égaux respectivement à 0,9 ; 1,0 ; 1,3 et 0,8. Toutefois, ces comparaisons entre les flux de retombées atmosphériques et les flux de métaux particulaires dans la Seine à l'estuaire du bassin ne signifient pas l'existence d'une corrélation directe entre ces deux flux. En effet, les flux de retombées atmosphériques sont essentiellement déposés sur les sols et s'accumulent sur les horizons de surfaces. La surface des rivières ne représente que 0,5 % de la surface totale du bassin. Il ne nous est donc pas possible d'estimer la contribution directe des retombées atmosphériques aux flux métalliques de la Seine à son estuaire. Néanmoins, ces résultats montrent l'importance des apports d'éléments inorganiques par l'intermédiaire des retombées atmosphériques sur l'ensemble du bassin de la Seine, c'est pourquoi il convient d'en évaluer les impacts sur les différentes zones du bassin, les zones agricoles et urbaines.

II RETOMBEES ATMOSPHERIQUES EN ZONE AGRICOLE

Comme nous l'avons vu précédemment, la majorité des surfaces de la région Ile-de-France et du bassin de la Seine est occupée par les activités agricoles. C'est pourquoi il semble important de connaître l'impact des retombées atmosphériques de métaux sur les zones agricoles. Dans cette optique, il est nécessaire de connaître les bilans métalliques entre les intrants et les sortants au niveau des horizons de culture, afin d'évaluer l'importance des retombées atmosphériques. Ainsi, en collaboration avec l'unité des Sciences du Sol de l'Institut Nationale de la Recherche Agronomique (INRA), nous avons quantifié les flux et les bilans du Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans l'horizon cultivé de deux cultures : le blé et le pois. La détermination des bilans est basée sur l'estimation des flux intrants, composés des retombées atmosphériques et des apports agricoles, et des flux sortants, composés des récoltes et des eaux de drainage. Cette étude a été effectuée sur 3 modes de cultures différentes, à savoir intensifs, durables et biologiques. Les résultats sont réunis dans un article accepté pour publication dans la revue « *Water, Air and Soil Pollution* ».

Water, Air and Soil Pollution *Sous presse*

HEAVY METAL DETERMINATION IN ATMOSPHERIC DEPOSITION AND OTHER FLUXES IN NORTHERN FRANCE AGROSYSTEMS

Sam AZIMI*, Philippe CAMBIER**,[1], Isabelle LECUYER** and Daniel THEVENOT*

* Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau la Ville et l'Environnement (Cereve), UMR MENRT-MAP 99 022 101, Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie, 61 Avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil Cedex, France.

** Unité de Science du Sol, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Route de St. Cyr, F-78 026 Versailles Cedex, France

1 Corresponding author: P. Cambier, tel: (33) 1 30 83 32 36; fax: (33) 1 30 83 32 59; e-mail: cambier@inra.versailles.fr

Abstract

The aim of this study is to assess the annual balance of the fluxes of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn within different cropping systems, in an experimental site located near Versailles, France. Four fluxes through the cultivated horizon were considered to assess the annual heavy metal balance in these systems: (1) atmospheric depositions and (2) fertilisers as inputs and (3) crops and (4) leaching water as outputs. The water mass flow was estimated with a model (CERES) while the other parameters were actually measured through field sampling. Some large uncertainties are related to analytical detection limits, specially for Pb which presents very low concentrations in nitrogen fertilisers, in crops and in soil solution. Cd was also close to the detection limits in atmospheric deposition and in soil water, and Zn could not be analysed in soil solution. Nevertheless, the following trends clearly appeared: firstly, atmospheric deposition is the major input way of Cu, Ni, Pb and Zn in the soil, whatever the cropping system, whereas Cd is introduced mainly by fertilisers. Secondly, the uptake of heavy metal by wheat is generally larger than by a pea culture, except for Ni. Finally, the global pattern shows an accumulation of Cd, Ni and Pb in the cultivated horizon while Cu decreased. The annual balances, during the cropping year 2001-2002, represented about 0.33, -0.024, 0.014 and 0.014 % of the actual stocks in the cultivated horizon, of Cd, Cu, Ni, and Pb, respectively.

Keywords: accumulation, crop uptake, balance, Cd, cultivated horizon, Cu, fertilisers, Ni, Pb, trace elements, Zn.

1 Introduction

The contamination of soil and agrosystems by heavy metals affects the health of soil-plant ecosystems. Such pollution also affects the human being through the contamination of the food chain. At a local-scale, many areas in Europe have been severely contaminated by industrial emissions or by hazardous applications of wastes on fields. At a large scale, atmospheric pollution has been recognised as an important heavy metal source for soils, with historical maximum loads around the 70-80s in the case of lead (Lobinski, 1995; Weiss *et al.*,

1999). Another source of large-scale contamination of cultivated soils is the use of common amendments and fertilisers. Indeed, some phosphate fertilisers and organic manures have been well established as sources of heavy metals (Jones *et al.*, 1987; Jones *et al.*, 1987; Juste and Robert, 2000; Juste and Tauzin, 1986; Mench, 1998). These potential sources, both from large and local scales, associated with natural outputs (leaching water, run-off) and crop uptake contribute to the heavy metal balance in cultivated soils (Hovmand, 1984). Nevertheless, the atmospheric depositions were decreased during the last decade (Azimi *et al.*, 2003; Lawlor and Tipping, 2003). Therefore, the balance of heavy metals in agrosystems remains a debated issue, related to the determination of critical loads from atmospheric pollution (Brus *et al.*, 2002; De Vries and Bakker, 1996) or to the recycling of urban waste (Bartl *et al.*, 2002). However, the data needed for the determination of all fluxes and balances in agrosystems are not easily measurable. Indeed, Brus *et al* (2002) compared the Cd concentrations in soils expected from different reported fluxes and the estimated critical Cd concentration by modelling soil-water-plant transfers. Moolenar and Lexmond (1998) directly measured most of the fluxes of Cd, Cu, Pb, and Zn in agrosystems of the Netherlands at the "farm-gate" scale and at field scale but used a model and laboratory adsorption experiments to evaluate the outputs by leaching. Keller *et al* (2001) also used several models and estimate heavy metal fluxes from agricultural statistics at a regional scale. Moolenar and Lexmond (1998) as well as Keller *et al* (2001) pointed out (1) the relative importance of atmospheric deposition for Pb inputs in arable-land systems and (2) the importance of fertilisers and farming systems for the balances of Cd, Cu and Zn. Both studies differentiated arable-land, animal husbandry and mixed-farm systems, the latter appearing more sustainable with respect to heavy metal accumulation (Moolenaar and Lexmond, 1998).

The aim of the present study is to provide a detailed analysis of the fluxes of heavy metals (Cd, Cu, Pb, Ni and Zn) through a site representative of Northern France agrosystems, and compare the different cropping systems which are used on it. To reach this goal, element fluxes coming from diffuse sources, i.e., agricultural inputs and long-range atmospheric pollution as well as output fluxes, i.e., crops and leaching water, were measured on an experimental site devoted to develop and compare cultivation systems.

Materials and Methods

Experimental site

Samples were taken from the site "La Cage", an experimental field of 12 ha which has been used for several decades by the French national institute of agronomic research (INRA), in a representative way of intensive cereal production. This site is located near Versailles, 15 km west from Paris (France) on a typical silt loam soil of Northern France. Table 1 resumes the characteristics of the cultivated horizon from samples collected in 1998, when a new long-term experimentation started, to develop, test and compare alternative cultivation systems (Sustainable and Integrated Cultivation Systems program, SICS).

Table 1. Main soil characteristics in 1998 at the beginning of the Sustainable and Integrated Cultivation System (SICS) experimentation (mean ± standard deviations of 12 samples at 0-25 cm depth).

Clay content	**Silt**	**Sand**	**C orga.**	**C/N**	**pH in water**
16.7 ± 0.7%	58.4 ± 6.6%	24.9 ± 7.2%	0.96 ± 0.12%	9.94 ± 0.16	7.33 ± 0.21
CEC	**$[Fe]_{total}$**	**[Mn]**	**[Cd]**	**[Pb]**	**[Zn]**
111 ± 7	16 855 ± 1435	511 ± 64	0.233 ± 0.020	44.3 ± 10.0	55.0 ± 6.0

CEC = Cation Exchange Capacity in $mmol.kg^{-1}$; metal concentrations are given in $mg.kg^{-1}$ dry weight.

These systems are not defined by constant procedures but by different sets of decision rules. They are: (1) a productive system (PRO), aiming to get the maximum potential yield, which is used as a reference; (2) an integrated system (IN), aiming both to preserve the economic profitability and to limit the environmental impacts and (3) an organic system (ORG), following the French charter for organic agriculture, and a system with no soil tillage which will not be considered in the present study. These cultivation systems were applied on plots of 11200 m^2 each, divided in two parts for a rotation. Every year, one part is used for wheat and the other part is used for another culture (Figure 1).

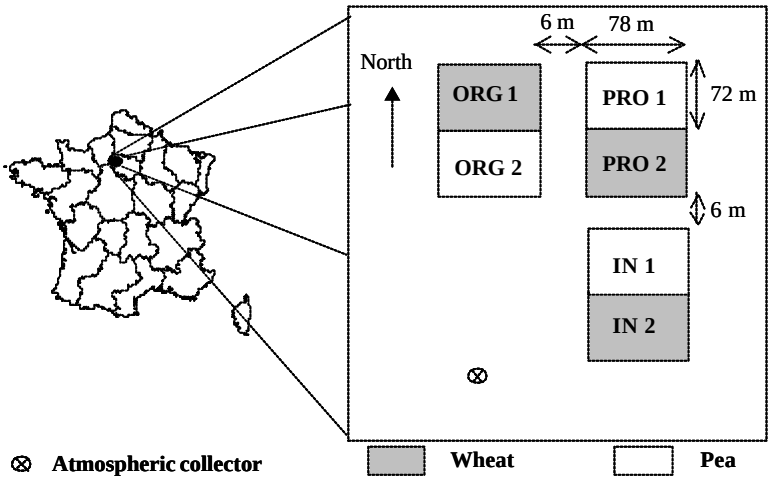


Figure 1. Place of wheat and pea following each cultivation systems: productive (PRO), integrated (IN) and organic (ORG) of the experimental site of Versailles (France).

A buffer zone with fallow or a reference culture surrounds each cultivation system in order to avoid treatment drifts and border effects.

Input/output fluxes considered

The fluxes which are considered are those passing through the limits of the cultivated horizon (0-30 cm) at an annual time scale. The input fluxes concern the atmospheric depositions, the seeds, the fertilisers and the pesticides. The output fluxes are due to crops and leaching water. Other fluxes can be identified: lateral fluxes caused by lateral leaching, surface run-off, and earth displacement (Juste and Mench, 1992). They were all neglected in the present work because studied plots were large and uniformly flat. Another flux corresponds to the uptake of elements by deep roots (deeper than 30 cm) from soil sub-layers towards other roots or plant shoots. But the density of roots in the cultivated horizon is generally much higher than in deeper layers (Barber, 1995). Gaseous fluxes could be of concern for elements like mercury or selenium. These three types of fluxes were neglected in the present study dealing with Cd, Cu, Ni, Pb and Zn.

Except for the leaching water, all the considered fluxes were measured at the “La Cage” site. Indeed, the water mass flow corresponding to leaching has been calculated using the model (CERES). This model simulates the growth of cultivated plants and water, N and C cycles in various soil-crop systems (Gabrielle *et al.*, 1995; Jones and Kiniry, 1986). The input data used by the model were of 3 kinds:

- Daily meteorological data (temperature, radiation, precipitation, potential evapo-transpiration);
- Soil characteristics given by layers at a decimetric scale, down to 120 cm (texture, organic matter, bulk density, hydraulic conductivity, field retention capacity);
- Agronomic and physiologic data: date and seeding density, plant characteristics, nitrogen inputs, mass and C/N ratio of plant residues after harvesting, etc.
- The hydraulic part of the model, which takes into account only vertical flows, has been validated on a soil similar to the one investigated in this study (Gabrielle *et al.*, 1995).

Sampling

Atmospheric deposition

The total atmospheric deposition (TD) collection integrating both dry and wet deposition was performed using a system made with a high density polyethylene (HDPE) bottle (5 l) connected to a Teflon funnel of 113 cm² collection area. All this equipment was placed inside a PVC pipe with PVC needles on top to avoid bird nesting. Collector heights reached 190 cm to avoid the collection of re-suspended soil particles (Azimi *et al.*, 2003). The sampling period of TD was 7 days from 1 October 2001 to 22 November 2002.

Seeds

They were stored in their commercial bags for the purpose of the SICS research program. Samples of a few hundred grams were randomly grabbed from one bag corresponding to each kind of seed and kept in new plastic containers for further analyses. Six different wheat varieties (Charger, Somme, Malacca, Virtuose, Apache, Renan) and blends of them have been used for the SICS program. One variety of pea (Athos) has been cultivated. Other plants cultivated before 2000 will not be considered in the present study (Table 2).

Table 2. Annual fertiliser loads ($kg.ha^{-1}.y^{-1}$) from 1999 to 2002. Horizontal arrows display the cultivation period.

	1999	2000	2001	2001		2002						Total annual flow ($kg.ha^{-1}$)
				Sept	Oct	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	
IN - 1	wheat	colza	wheat									**IN pea**
N	465	520	600					pea				0
MgS		100										0
PK				200								200
IN - 2	colza	wheat	pea									**IN wheat**
N	600	590					270	wheat	120			390
MgS	100											0
PK		300		200								200
PRO - 1	wheat	colza	wheat									**PRO pea**
N	655	600	745					pea				0
MgS		100										0
PK				300								300
PRO - 2	colza	wheat	pea									**PRO wheat**
N	660	538				200	300	wheat	120			620
MgS	100											0
PK		300		300								300
ORG - 1	colza	wheat	pea									**ORG wheat**
Org am.	260						400	wheat				400
ORG - 2	wheat	lupin	wheat									**ORG pea**
Org am.	260		650					pea				0

For cultivation systems: IN = Integrated; PRO = Productive; ORG Organic. See figure 1 for their place on the site. For Fertilisers: (N) ammonitrate 33.5 %: NH_4NO_3; (MgS) kieserit: $MgSO_4,H_2O$; (PK) NPK 0-25-25: $CaHPO_4$, $KCl,2H_2O$.

Fertilisers and amendments

Products applied in significant quantities during the last 4 years (Table 2) were also randomly sampled from their commercial containers. The feather flour used in the ORG system was sampled from 2 different bags.

Pesticides

Pesticides were also considered as potential trace element inputs. Thirty-eight different products were used on the site during the period 1998-2002. According to commercial specifications, their active molecules are only organic and they do not contain any heavy metal (ACTA, 2001). However their exact chemical composition is confidential and some unmentioned additive could contain one of the studied elements. Therefore, two of them were chosen and analysed: the levels of the studied element were under the detection limit or very low (about 2 mg kg^{-1} for Zn). Considering the low mass input of pesticides, their applications were assumed to bring no significant amount of heavy metal into the soil.

Crops

For the purpose of SICS and other research programs, crop yields were measured. The weights of grains harvested from 3 or 4 passages of the reaping-machine on accurately measured areas of each plot provided average and standard deviations for the yields. Samples of a few kg of each crop were collected at the same time. Then, sub-samples were taken for the need of the present study, exactly like for seeds.

Leaching water

Humid soil (1 kg) was sampled at 30 cm depth in 3 locations around the centre of each plot, a few hours after a rain period. The retained procedure of soil solution extraction (centrifugation of 0.7 kg at 1700 g during 20 min) brought the soil samples to a water content of 22%, corresponding to a suction of about 10 kPa (pF 2) by comparison with water retention curves obtained for the same soil horizon (D. Tessier, personal communication). So the supernatant water was assumed to be like the soil solution leaching downwards in the fields. It was then filtered (Minisart, pore diameter 0.2 µm) before analysis. Centrifugations and filtrations were done at 20°C but humid samples were kept in outdoor conditions until they were treated, i.e., no more than 2 hours after field sampling.

Sample treatment

Atmospheric deposition samples

The collection bottle was filled before each sampling period with 50 ml of a 10 % acidified (HNO_3 65% Suprapur, Merck) Milli-Q water (18,2 MΩ Milli-Q water, Millipore S.A.). This water layer allowed to dissolve particles during the sampling period. For similar reasons, at the end of each sampling period the funnel was rinsed with 100 ml of a 1 % acidified Milli-Q water in order to collect particles deposited or adsorbed on funnel walls (Azimi *et al.*, 2003). All this equipment was replaced by a clean one at the end of each collection period. As soon as the material was brought back to the laboratory, a 50 ml sub-sample of atmospheric deposition collected in the bottle and a 50 ml sub-sample of the rinsing water were filtered trough 0.45 µm porosity membranes (Sartorius, cellulose nitrate) previously washed in a 5 % HNO_3 bath. Samples were stored in a dark room at 4° C waiting for analysis. The washing procedure of all the material necessary for samples collection and treatment is described in detail elsewhere (Azimi *et al.*, 2003).

Plant and fertiliser digestion

Dry weights of crop samples were determined by heating two aliquots of them in an oven at 105°C during 48 h while fertilisers were air-dried. Without any preliminary grinding, 0.5 g samples was put in a Teflon vessel with 2 ml HNO_3 65% (Prolabo Normapur for analysis). After 1 hour at room temperature and pressure, 8 ml of ultrapure water was added, and the closed vessel was heated in a microwave-oven (MARS type, CEM corp., Matthews, NC, USA). The heating program consisted in increasing temperature up to 200°C during 15 min, then keeping this temperature for 10 min. The pressure reached about 2 MPa. The resulting solution was filtered and adjusted up to 50 ml. Filters were rinsed with HNO_3 1%, and all vessels were soaked overnight in HNO_3 10%, and rinsed with pure and ultrapure water before use. Reference vegetal samples were also digested in order to validate the digestion method and the trace metal analysis. Crop and fertiliser samples were digested in replicates (3 and 5 respectively) and mean results were used for the flux determination.

Trace element analysis

The atmospheric depositions were analysed by Inducted Coupled Plasma (ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000) with an ultrasonic nebuliser and an axial slit. These two devices combined together enhance the sensitivity and the detection limits for trace element analysis. Solutions obtained from crop and fertiliser sample digestions, and centrifuged soil solutions

were analysed using a flame (Zn) and furnace (Cd, Cu, Ni and Pb) atomic absorption spectrometer (AAS Varian SpectrAA 220).

Quality control

Atmospheric sample analysis

A quality control has been performed using following test samples which were treated like the field samples: (1) acidified water blanks for checking the contamination during sample treatment in the laboratory; (2) acidified water blanks for checking the contamination during field collection; (3) two certified samples in trace metals presenting similar concentration and matrices as atmospheric fallout: (a) NIST 1643d: “Trace elements in water”, U.S. Department of commerce; (b) SPS – SW1 batch 105: “surface water”, Spectra pure standards.

Vegetal sample analysis

The validation step has been performed by the analysis (after digestion when solids) of three certified samples: (a) NIST SRM 1640: “Trace Elements in Natural Water” standard reference material of National Institute of Standards and Technology (USA); (b) “Maize powder” and (c) “ground oak leaves”, both certified samples of the “Unité de Service et de Recherches en Analyses Végétales et Environnementales” (USRAVE, Bordeaux, France).

Analysis validation

Table 3 shows the detection limit (DL) values obtained by both ICP-AES and AAS as well as the measured values of certified samples.

Table 3. Detection limits (DL, µg.l^{-1}) obtained with both ICP-AES and AAS equipment and validation of analytical procedures on reference samples (mean ± sd).

		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
ICP DL		0.06	1.07	1.69	0.96	7.50
AAS DL		0.03	1.40	3.20	0.3	13
SPS – SW1 (105)[a] (Aqueous)	CV	0.50±0.01	20,00±1,00	10,00±0.10	5.00±0.10	20,00±1,00
	MV (n=7)	0.48±0.11	17.02±0.94	9.99±0.49	4.83±0.36	24.45±7.67
SRM 1643d[a] (Aqueous)	CV	6.47±0.37	20.50±3.80	58.10±2.70	18.15±0.64	72.48±0.55
	MV (n=7)	7.11±0.72	29.53±1.48	69.25±4.78	20.45±2.00	82.23±6.52
SRM 1640[b] (Aqueous)	CV	22.79 ± 0.96	85.20 ± 1.20	27.40 ± 0.80	27.89 ± 0.14	-
	MV (n=5)	23.63 ± 1.10	92.10 ± 21.00	25.60 ± 1.00	38.46 ± 16.17	-
Maize[b] (Solid)	RV	1.68 ± 0.26	4.72 ± 0.54	3.37 ± 0.18	-	61.19 ± 1.39
	MV (n=5)	1.50 ± 0.11	4.45 ± 0.10	-	7.82 ± 0.99	58.1 0± 3.40
Oak leave[b] (Solid)	RV	0.130 ± 0.068	6.78 ± 1.36	3.65 ± 0.48	2.68 ± 0.36	26.9 ± 2.2
	MV (n=14)	0.10 ± 0.03	5.25 ± 0.79	3.00 ± 0.46	1.34 ± 0.40	28.5 ± 1.73

CV = certified values (µg.l^{-1}); MV = mean measured values for aqueous (µg.l^{-1}) and solid (µg.g^{-1}) samples; RV = reference values (µg.g^{-1}); mean measured values with either ICP-AES (a) or AAS (b).

The DL has been deduced from the analyses of 10 blanks (acified water), by summing the mean value and 3 times the standard deviation of the results obtained. The relative deviations between certified or reference values and the mean measured values were below 20% in most cases. The main difference was observed for Pb in the NIST 1640 and oak leave samples which may be induced probably by (1) a sample pollution and (2) a matrix effect. Figure 2 shows on its left column the concentration of heavy metals (µg.l^{-1}) in each TD sample. The corresponding DL was represented by an horizontal dotted line. There were only few

concentration values under this limit for Cu, Pb and Zn. Concerning Cd and Ni, some concentration values were in the same order of magnitude as the DL and some of them are even lower. However, we have used all these values for the calculation of the total deposition, even those below the detection limits.

Results and discussions

Atmospheric deposition

Figure 2 presents on its right column the temporal evolution of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn ($\mu g.m^{-2}.week^{-1}$) in bulk deposition (i.e. both dry and wet atmospheric depositions) from 1 October 2001 to 22 November 2002 at Versailles.

It has to be noticed that Ni deposition measured for week 5 was discarded because of its very high level (330 $\mu g.m^{-2}$ were collected during this week) which may most probably be induced by a sample contamination. Nevertheless, there is a tendency for deposition to be low when precipitation volumes were high while high deposition occurred during dry periods. These deposition peaks were mainly noticed four times in the Ni case (week 13, 26, 37 and 45), three times for Cd, Cu and Zn (weeks 24, 25 and 44; week 37, 41 and 44 and week 24, 26 and 44, respectively) and twice for Pb (week 24 and 43).

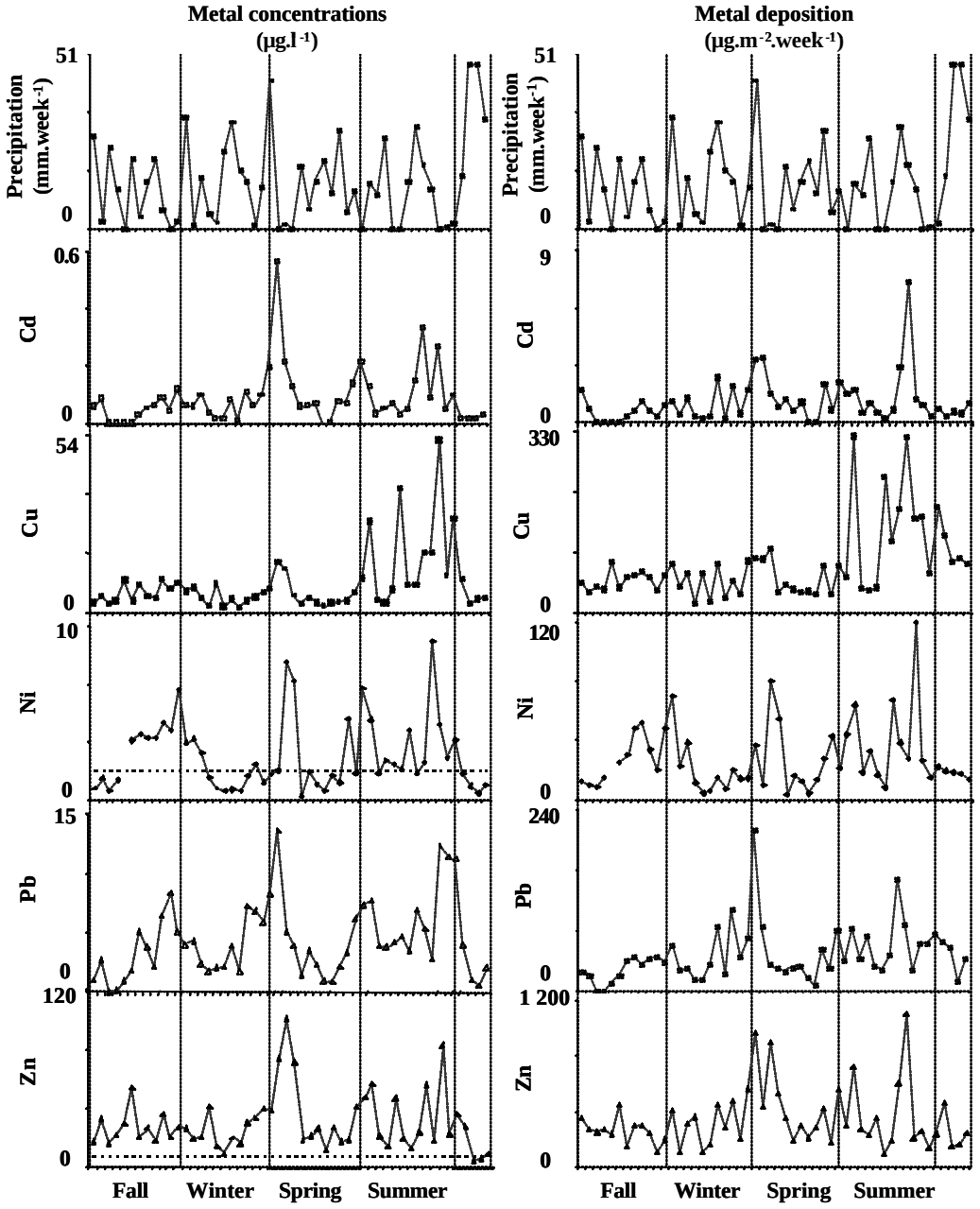


Figure 2. Weekly evolution in heavy metal concentrations (µg.l^{-1}, left column) and total atmospheric depositions (µg.m^{-2}.week^{-1}, right column) from October 2001 to November 2002 at Versailles. The doted horizontal line on the left column indicates the detection limit for each metal. Upper graphs on both columns represent weekly evolution of precipitation (mm.week^{-1}).

It is also noteworthy that the deposition of none of the five elements appeared to be correlated with the amount of precipitation. Indeed, atmospheric deposition processes occurring during dry weather periods are an important and even prevalent contribution to total atmospheric deposition (Azimi *et al.*, 2003; Sweet *et al.*, 1998). Consequently, low metal concentrations with high volume precipitation samples arise from the dilution of dry deposition during rain events. The total annual depositions (g.km^{-2}.y^{-1}) were calculated aggregating weekly depositions for each element (Table 4). Uncertainties were estimated taking into account the uncertainty on weekly values, mostly resulting from standard deviation of triplicate analyses. Results showed the predominance of Zn which was more than 4 times higher than the other elements in atmospheric depositions which were ranked as Cu>Pb>Ni>Cd.

Table 4. Annual atmospheric deposition of heavy metal ($g.km^{-2}.y^{-1}$) aggregating weekly deposition values. The uncertainty is assessed by aggregating the uncertainty of each week determination step.

Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
47 ? 5	3900 ? 415	1500 ? 140	2200 ? 230	15600 ? 1 600

Such a global pattern was already observed at a similar urban site in the east side of the Paris area. Indeed, a previous research program (Azimi *et al.*, 2003) measured depositions of 335, 9 700, 9 450 and 15 000 $g.km^{-2}.y^{-1}$ for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively, during the year 2001. Nevertheless, heavy metal depositions seem to be lower at the Versailles site which is located at the west side of Paris. Such decrease may probably be induced by the lower impact of the Paris area since the global air mass flow of this region is mainly from the west to the east (Garban *et al.*, 2002). The Ni deposition was also in the same order of magnitude as measured by other studies performed in urbanised locations. Indeed Lawlor and Tipping (2003) found values ranging from 300 to 1200 $g.km^{-2}.y^{-1}$ for Ni in Northern England and Kim *et al* (2000) found 800 and 1100 $g.km^{-2}.y^{-1}$ at Chesapeake and Delaware Bay (USA).

Other fluxes of heavy metals through the experimental plots

Fertilisers and amendments

✍ Mass flows

Table 2 presents a summary of operations during 4 years, with more details on application periods along the crop year 2002, i.e., from September 2001 to July 2002. Since the different cultivation systems are defined by different sets of decision rules rather than by a definite experience procedure, applications of fertilisers and crops vary with time. The only stated option is to cultivate wheat every two years in all systems. In order to present the influence of cultivation systems and crops on heavy metal fluxes, annual mass flows of the different fertilisers were considered for each association system/crop (wheat or pea) under definite pedoclimatic conditions, i.e., on a definite plot during 2002. The sum of two annual fluxes in the same field allowed us to compare the different systems without referring to a particular crop.

✍ Heavy metal contents of fertilisers and corresponding input flux

Table 5 presents results of chemical analyses of all agricultural products applied on experimental plots during the period 1998-2002, except the organic amendment used up in 1999.

From these contents and from mass flows given in Table 2, the input fluxes of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in plots cultivated could be deduced following the 3 systems with wheat or pea. Contrary to crops, no attempt was made to assess the uncertainty on the rates of applied fertilisers.

Table 5. Concentrations ($mg.kg^{-1}$) and annual loads ($g.km^{-2}.y^{-1}$) of heavy metals in agricultural inputs (fertilisers).

		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Heavy metal	N (n=1)	0.03	3.6	<1	<2	7.2
	$MgSO_4$ (n=5)	0.15 ? 0.03	0.95 ? 0.16	40.6 ? 0.8	0.9 ? 0.2	6.9 ? 1.3
	PK (n=5)	10.3 ? 1.2	18.3 ? 0.7	9.8 ? 0.3	5.9 ? 0.2	87 ? 1.7
	Feather flour (n=3)	1.02 ? 0.16	1.95 ? 0.05	2.3 ? 0.2	1.79 ? 0.35	120 ? 4
Wheat	PRO	311 ± 36	772 ± 37	325 ± 32	239 ± 62	3056 ± 106
	IN	207 ± 24	506 ± 24	216 ± 20	157 ± 39	2020 ± 68
	ORG	41 ± 6	78 ± 2	92 ± 8	72 ± 14	4800 ± 160
Pea	PRO	309 ± 36	549 ± 21	294 ± 9	177 ± 6	2610 ± 51
	IN	206 ± 24	366 ± 14	196 ± 6	118 ± 4	1740 ± 34
	ORG	0	0	0	0	0

Uncertainty for heavy metal content corresponds to standard deviation of analysis. For cultivation systems: IN = Integrated; PRO = Productive; ORG Organic. See figure 1 for their place on the site. For Fertilisers: (N) ammonitrate 33.5 %: NH_4NO_3; (MgS) kieserit: $MgSO_4$,H_2O; (PK) NPK 0-25-25: $CaHPO_4$, KCl,$2H_2O$.

So the uncertainty on inputs from fertilisers was estimated only from analytical results reported in Table 5 and the following formula (Frontier *et al.*, 2001). Knowing that the input of each metal is calculated with:

$$F ? aX ? bY \text{ , (1)}$$

where X and Y are the metal contents of different fertilisers, and a and b are the rates of their application, the variance of (1) is given by:

$$V(F) ? a^2V(X) ? b^2V(Y) \text{ , (2)}$$

and the uncertainty on annual inputs is calculated as:

$$? (F) ? \sqrt{?a^2? {}^2(X) ? b^2? {}^2(Y)?} \text{ , (3)}$$

where V(X) and V(Y) represent the variances of X and Y, and ? the standard deviation.

The contents of Ni and Pb in the N fertiliser are low in a range close to the blank values. But the high application load of N on wheat in PRO and IN systems may induce a significant contribution of this fertiliser. Indeed differences between inputs of metal on wheat and pea (Table 5) are due to this application. In the Pb case, it may represent about 40% of the metal input on wheat, considering the upper plausible limit of the ?ammonitrate? Pb content (Table 5). The N fertiliser also carries about 30% of the input of Cu in PRO and IN systems on wheat. Its contribution to Ni and Zn input loads lies between 10% and 20% and it is negligible for Cd. For this latter element, inputs are mainly due to the PK-fertiliser, applied on both crops in PRO and IN systems. However, PK fertilisation also induces significant input fluxes of Cu, Ni, Pb, and Zn.

The organic amendment carried significant amounts of Ni, Pb, and mostly Zn, into the ORG system on wheat. The inputs of heavy metals in organic agriculture from the authorized amendments and fertilisers may clearly vary with their origin and quality. $MgSO_4$ fertiliser was not used on fields in 2002, but it can be seen from Table 2 and Table 5 that it induced a major input of Ni in fields cultivated with colza in PRO and IN systems.

Finally, among agricultural inputs, seeds have been analysed for their heavy metal contents. The calculated input fluxes were very low, so they were neglected in the rest of the study.

Crops

All crop varieties of wheat and pea from the different systems were analysed with 3 replicates. Concerning wheat, no significant differences were observed between varieties (2 values for Cd and 2 values for Pb were considered as non significant and rejected). The statistical tests only showed that the average content of Zn in ORG wheat samples was significantly different from the corresponding overall average. Therefore, results are distinguished for ORG and other wheat grains. Means and standard deviations were obtained from 20 results for the wheat grown in PRO and IN systems, from 6 analyses for ORG wheat, and from 12 analyses for pea (Table 6).

Table 6. Heavy metal contents ($\mu g.g^{-1}$), yield ($kg.m^{-2}.y^{-1}$) and output fluxes ($g.km^{-2}.y^{-1}$) in crops.

		Yield	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Crop	**Wheat (no ORG) (n=20)**		0.036 ? 0.016	3.25 ? 0.88	< 0.3	< 0.03	19.6 ? 2.0
	Wheat (ORG) (n=6)		0.046 ? 0.013	5.16 ? 1.02	< 0.3	< 0.03	33.1 ? 2.4
	Pea (n=12)		0.007 ? 0.0001	6.66 ? 0.63	1.09 ? 0.17	< 0.03	30.6 ? 2.5
Wheat	**PRO**	1.01 ? 0.01	36.0 ? 16.0	3 279 ? 904	< 303	< 30	19 776 ? 2 116
	IN	0.61 ? 0.07	22.0 ? 12.0	1 966 ? 747	< 181	< 18	11 858 ? 2 504
	ORG	0.13 ? 0.04	6.1 ? 3.8	681 ? 367	< 40	< 4	4 369 ? 1 806
Pea	**PRO**	0.32 ? 0.08	2.2 ? 0.8	2 131 ? 680	349 ? 130	< 9.6	9 790 ? 3 000
	IN	0.22 ? 0.04	1.6 ? 0.5	1 492 ? 390	244 ? 80	< 6.7	6 854 ? 1 723
	ORG	0.27 ? 0.02	1.9 ? 0.4	1 792 ? 275	293 ? 61	< 8.1	8 230 ? 1 160

For cultivation systems: IN = Integrated; PRO = Productive; ORG Organic. See figure 1 for their place on the site.

Table 6 also presents crop yields obtained in 2001. The cultivated plots were homogeneous for pea, whereas up to 6 different varieties of wheat were cultivated in IN and ORG systems. However, since no significant variations of heavy metal contents were observed within each system, calculations were done with the yield mean values, and the standard deviations were considered to assess the uncertainties on yields. Consequently, the output fluxes of heavy metals induced by harvesting were calculated (Table 6) and the uncertainties were calculated taking into account both uncertainties, from the chemical analyses and from the yields. Ni and Pb contents in grains were generally under DL values, thus outputs of Pb due to crops are very low. The fluxes are low for Cd and Ni, and rather high for Cu and Zn. Except for Cd, output fluxes from the ORG system were higher with pea cultures than with wheat. Considering wheat, large variations between the different systems also occurred, which are due, above all, to large differences in yields.

Leaching

Samples of leaching water were collected from March to May 2002. In April and May, volumes of soil solution samples obtained by centrifugation were less than a few millilitres, and actually, the water flow estimated by the CERES model was nil during this period. Therefore, analytical results were obtained only for samples collected in March, which were used to calculate the heavy metal fluxes for the whole year. Whatever plot considered, the calculated annual amount of leached water was about the same, despite the different crop yields. Indeed, no or little drainage was found from April to October, when crops covered fields. The calculated annual drainage was 240 ± 5 mm for all plots.

Differences between concentrations for one element in the different systems were generally lower than the variations observed within a particular plot (3 replicates). Therefore, a

mean value (n=24), or an overvalue (when concentration was below DL), was adopted for each element in all plots and the corresponding fluxes have been calculated (Table 7).

Table 7. Heavy metal concentrations ($\mu g.l^{-1}$) in soil water (mean ? sd) and estimated annual drainage fluxes ($g.km^{-2}.y^{-1}$) at 30 cm depth.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
	n=9	n=23	n=23	n=23	-
Concentrations	0.2 ? 0.2	13.7 ? 2.0	2.4 ? 0.7	< 5	n.a.
Fluxes	48 ? 48	3288 ? 480	576 ? 160	< 1200	n.a.

n.a. not available.

No value could be obtained for zinc because water sample volumes were not sufficient for flame AAS analysis. The flow of water leached from the 0-30 cm layer has been considered known with more accuracy than its composition. So uncertainties on heavy metal fluxes were estimated from chemical data only. The relatively high uncertainties for Cd and Pb compared to the DL values, are mainly due to the dispersion of analytical results for waters extracted from soil samples, and partly to the levels of blanks. Results found for Ni were significantly above blank values, although they were close to the DL values. The leaching of Cu has been quantified with more accuracy, and seemed to be relatively important (see below).

Heavy metal fluxes and balances in the different plots and cultivation systems

Figure 3 and Figure 4 present the inputs (grey arrows), the outputs (white arrows) and the balance of Cd, Cu, Ni and Pb for each system and each crop. Atmospheric depositions were the main inputs of Cu, Ni and Pb, whatever the system and the crop considered. Indeed, except for Cu and for pea in the ORG system, the atmospheric inputs were 5 to 50 times higher than the agricultural ones. On the contrary, agricultural inputs of Cd were higher than atmospheric inputs by a factor 6 and 4 in PRO and IN systems, respectively. In the ORG system, wheat fields received the same inputs of Cd from fertilisation and atmospheric deposition, while pea received no agricultural inputs at all.

The outputs were lower than inputs in most cases. Indeed, whatever the system and the crop considered, an accumulation of Ni and Pb appeared in the cultivated soil, with a balance comprised between 630 and 1170 $g.km^{-2}.y^{-1}$. However, the high uncertainty on Pb leaching has to be pointed out, and it could allow for a net balance of more than 2000 $g.km^{-2}.y^{-1}$ of Pb. The accumulations of Cd present larger variations with cropping systems, lying between 39 and 279 $g.km^{-2}.y^{-1}$ for wheat, and between 2 and 311 for pea. In the case of Cu, an essential nutriment, the crop uptake and the leaching were high, so the balance was negative, ranging from -512 to -1900 $g.km^{-2}.y^{-1}$, except for wheat in the ORG system where the fluxes were practically balanced.

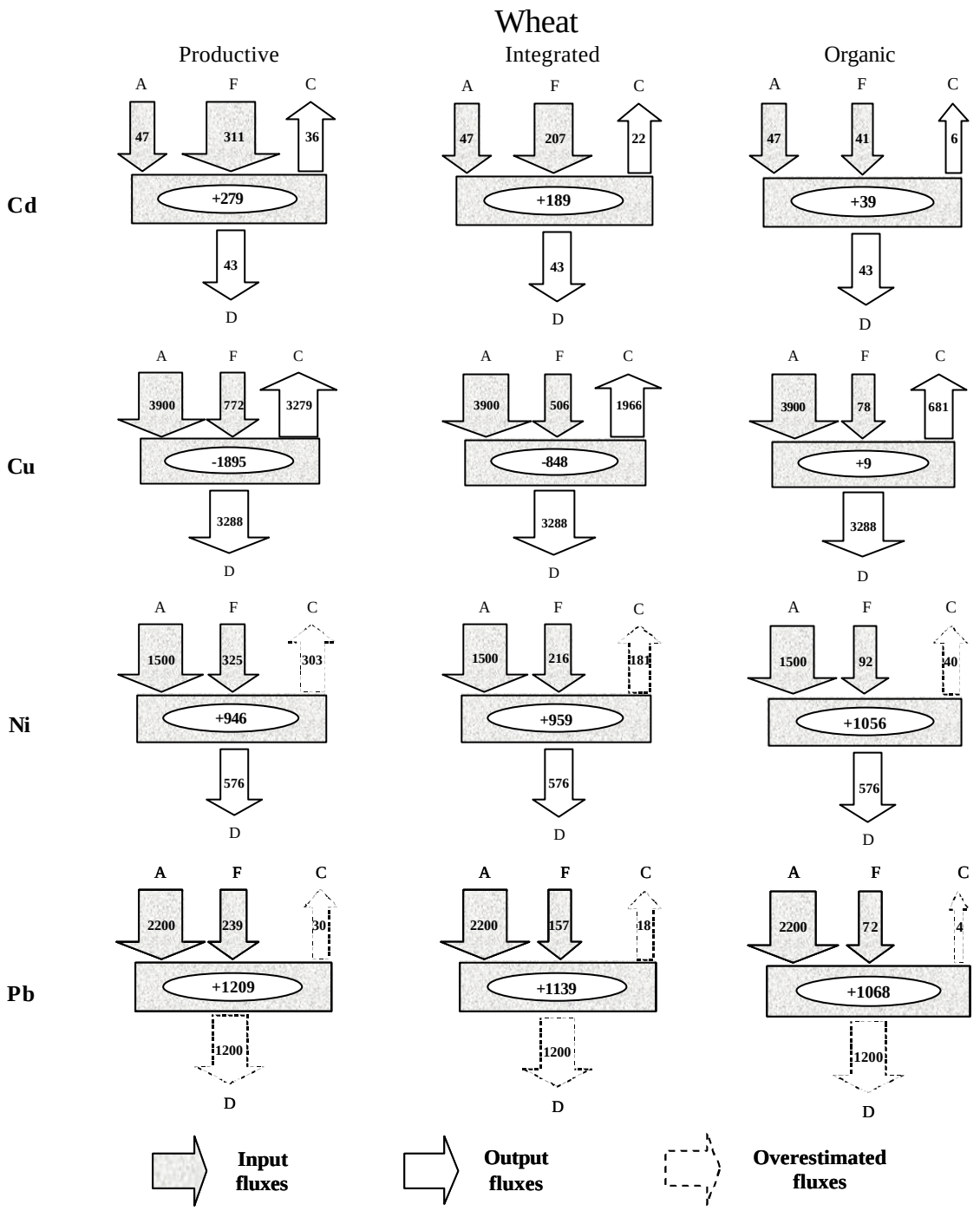


Figure 3. Annual balance ($g.km^{-2}.y^{-1}$) of heavy metal fluxes in soil in the case of wheat culture under the 3 cultivation systems (A = atmospheric depositions, F = fertilisers, C = crops, D = drainage water).

To assess the significance of these fluxes, the annual balance determined for each element must be compared to the stock of the same element in the cultivated horizon. This stock was calculated from the heavy metal contents shown in Table 1 or, for Cu and Ni, obtained by Juste and Tauzin (1986) in neighbouring plots, and from the rough estimation of 4.10^8 $kg.km^{-2}$ of soil in the cultivated horizon. The annual balances of Cd, Cu, Ni, and Pb, reached 0.33%, -0.024%, 0.014% and 0.014%, respectively, of their total amounts in this horizon. Therefore, the present accumulation rate of Cd may significantly change the Cd content of a surface horizon at the time scale of a century (mainly in the PRO system). The

other elements should accumulate, or deplete in the case of Cu, much more slowly. However, only a fraction of these heavy metals is available for plants and organisms. Then, for a better assessment, the determination of the annual variation of the total stock should be completed by an estimation of the variation of the available fraction for each studied element (Coïc and Coppenet, 1989; Juste and Mench, 1992).

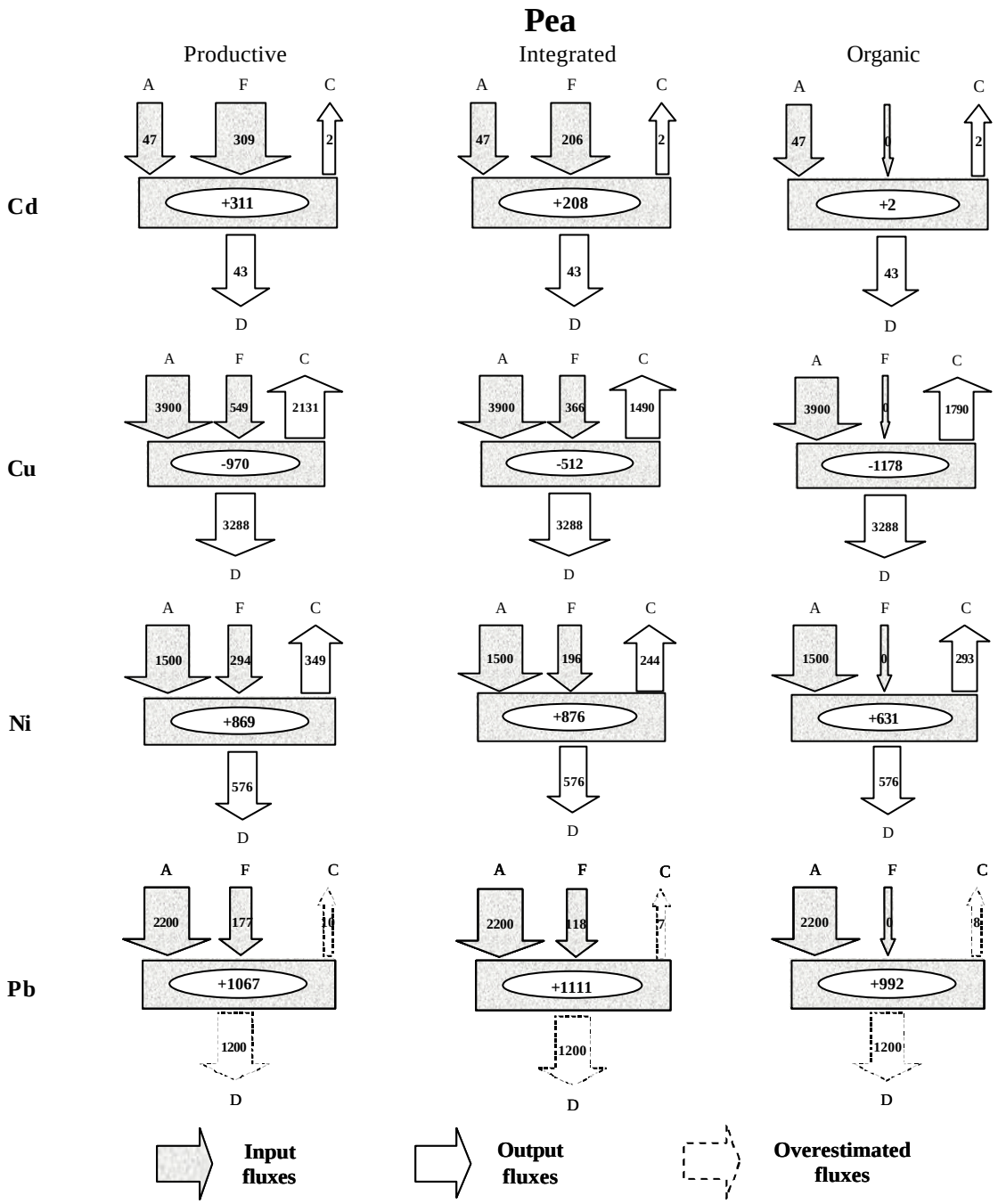


Figure 4. Annual balance ($g.km^{-2}.y^{-1}$) of heavy metal fluxes in soil in the case of pea culture under the 3 cultivation systems (A = atmospheric depositions, F = fertilisers, C = crops, D = drainage water).

The comparison of the different cultivation systems allowed a better understanding of heavy metal accumulation in the cultivated horizon. Knowing that the ORG systems do not receive any PK fertiliser, the heavy metal accumulation is weaker than in other systems for Cd, and to a lesser extent for Ni and Pb. Concerning Cu, the high yield for both wheat and pea

productive system induces high output fluxes for copper, which may lead to a copper depletion in the soil.

Conclusion

The present work assessed the annual balance and fluxes of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, in agrosystems of Northern France. Although the studied area was experimental fields not far from urban areas inducing an anthropogenic influence, the large surfaces and the cultivation history make them representative for wheat-pea rotations on soils which are little or not contaminated. To estimate the balances throughout the soil, 2 input and 2 output fluxes were determined.

Both input fluxes were determined with enough accuracy, the main difficulty arising from the large load of nitrogen fertiliser in productive system with Pb and Ni contents close to the analytical detection limit. The determination of output fluxes also faced low contents of Cd, Pb and Ni in crop grains and in soil water. The comparison of different cultivation systems, with organic farming avoiding PK mineral fertiliser, pointed out the effect of this product on Cd accumulation in soils. For the other elements, atmospheric depositions remain the main source of heavy metals to these fields in 2002. All the studied element trends are to accumulate in the cultivated horizons, except Cu which is depleted by intensive crops. On the other hand, the annual net balances are much lower that the present stocks of elements.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from French Agency for Environment (ADEME) and from EDF (Electricité de France), as well as the collaboration of P. Saulas, B. Gabrielle, A. Jaulin and D. Cetaku from INRA.

References

ACTA: 2001, *'Index phytosanitaire'*, Association de Coordination Technique Agricole, Paris, 724 pp.

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R. and Colin, J.-L.: 2003, 'Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas', *The Science of the Total Environment* **308,** 247-256.

Barber, S.A.: 1995, *Soil nutriment bioavailability, a mechanistic approach*, John Wiley & sons, New York, 414 pp.

Bartl, B., Hartl, W. and Horak, O.: 2002, 'Long-term application of biowaste compost versus mineral fertilisation: effects on the nutrient and heavy metal contents of soil and plants', *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **165,** 161-165.

Brus, D.J., De Gruijter, J.J., Walvoort, D.J.J., De Vries, F., Bronswijk, J.B.B., Römkens, P.F.A.M. and De Vries, W.: 2002, 'Mapping the probability of exceeding critical thresholds for cadmium concentrations in soils in the Netherlands', *Journal of Environmental Quality* **31,** 1875-1884.

Coïc, Y. and Coppenet, M.: 1989, '*Les oligoéléments en agriculture et en élevage*', INRA, Paris, 114 pp.

De Vries, W. and Bakker, D.J.: 1996, 'Manual for calculating critical loads of heavy metals for soils and surface waters', *DLO report* 114, Wageningen, NL, 173 pp.

Frontier, S., Davoult, D., Gentilhomme, V. and Lagadeuc, Y.: 2001, *Statistiques pour les sciences de la vie et de l'environnement*, Dunod, Paris, 377 pp.

Gabrielle, B., Menasseri, S. and Houot, S.: 1995, 'Analysis and field evaluation of the CERES models water balance component', *Soil Science Soc. Amer. J.* **59,** 1403-1412.

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M. and Ollivon, D.: 2002, 'Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites', *Atmospheric Environment* **36,** 5395-5403.

Hovmand, M.F.: 1984, 'Cycling of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni in Danish agriculture', in Berlung Davis and Hermite (ed.), *Commission of the European Communities, Utilisation of sewage sludge on land: Rates of application and long-term effects of metals,* Reidel, Dordrecht, NL, 166-185.

Jones, C.A. and Kiniry, J.R.: 1986, 'Ceres-N maize: a simulation model of maize growth and development', Texas A&M University Press, College station.

Jones, K.C., Symon, C.J. and Johnston, A.E.: 1987, 'Retrospective analysis of an archive soil collection. I. Metals', *The Science of the Total Environment* **61,** 131-144.

Jones, K.C., Symon, C.J. and Jonhston, A.E.: 1987, 'Retrospective analysis of an archive soil collection. II. Cadmium', *The Science of the Total Environment* **67,** 75-89.

Juste, C. and Mench, M.: 1992, 'Long term application of sewage sludge and its effects on metal uptake by crops', in D.C Adriano (ed.), *Biogeochemistry of Trace Elements,* Lewis, Boca Raton, Florida, USA, 159-193.

Juste, C. and Robert, P.: 2000, 'Les apports et les sources de contaminations en traces', *C.R. Acad. Agric. FR.* **86,** 13-24.

Juste, C. and Tauzin, J.: 1986, 'Evolution du contenu en métaux lourds d'un sol de limon maintenu en jachère nue après 57 années d'application continue de divers engrais et amendements', *C.R. Acad. Agric. FR.* **9,** 739-746.

Keller, A., Steiger, B., Van der Zee, S.E.A.T.M. and Schulin, R.: 2001, 'A stochastic empirical model for regional heavy metal balances in agroecosystems', *J. Environ. Quality* **30,** 1976-1989.

Kim, G., Scudlark, J.R. and Church, T.M.: 2000, 'Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays', *Atmospheric Environment* **34,** 3437-3444.

Lawlor, A.J. and Tipping, E.: 2003, 'Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England', *Environmental Pollution* **121,** 153-167.

Lobinski, R.: 1995, 'Organolead compounds in archives of environmental pollution', *Analyst* **120,** 615-621.

Mench, M.: 1998, 'Cadmium availability to plants in relation to major long term changes in agronomic systems', *Agrosystems, Ecosystems and Environment* **67,** 175-187.

Moolenaar, S.W. and Lexmond, T.M.: 1998, 'Heavy metal balances of agro-ecosystems in the Netherlands', *Netherlands J. Agricultural Sciences* **46,** 171-192.

Sweet, C.W., Weiss, A. and Vermette, S.J.: 1998, 'Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the great lakes', *Water, Air and Soil Pollut.* **103,** 423-439.

Weiss, D., Shotyk, W., Appleby, P.G., Kramers, J.D. and Cheburkin, A.K.: 1999, 'Atmospheric Pb deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition and sources', *Environmental Science and Technology* **33,** 1340-1352.

Le principal objectif de ce travail était de déterminer les différents flux de métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) passant au travers d'horizons de culture, dans le but d'estimer l'importance des apports atmosphériques en milieu agricole. Pour cela, nous avons considéré 4 flux, 2 entrants (retombées atmosphériques et apports agricoles) et 2 sortants (eaux de drainage et récoltes), nous permettant de faire un bilan des entrées-sorties de ces horizons. Ainsi, quel que soit le type de culture (blé ou pois) ou le mode d'exploitation (intensif, intégré ou biologique) considéré, le dépôt atmosphérique est la principale voie d'introduction de Cu, Ni, Pb et Zn. Le Cd, quant à lui, est majoritairement apporté par les intrants agricoles (engrais). Ces apports engendrent une accumulation de Cd, Ni et de Pb dans les horizons de culture alors que les quantités de Cu diminuent. Dans le cas du Zn, l'absence de données concernant les eaux de drainage ne nous a pas permis d'obtenir ce type d'information. Les bilans, calculés pour l'année 2001-2002, dans les horizons de culture ont montré des variations de 0,33 ; -0,024 ; 0,014 et 0,014 % respectivement pour le Cd, Cu, Ni et Pb par rapport aux stocks présents.

III RETOMBEES ATMOSPHERIQUES EN ZONE URBAINE

Afin d'estimer l'impact des flux de retombées atmosphériques sur les zones urbaines, nous avons focalisé notre attention sur un type de milieu précis. En effet, un milieu urbain est constitué de plusieurs types d'occupation du sol suivant par exemple la présence ou non d'activités industrielles, d'habitations ou de parcs et jardins. De plus, le type de surface pris en compte, comme par exemple le choix des toitures ou des chaussées, engendre un impact différent des retombées atmosphériques du fait principalement de la différence des coefficients de ruissellements ou d'imperméabilisation (Garnaud, 1999 ; Gromaire-Mertz *et al.*, 1999). Ainsi, étant donnée notre impossibilité, durant ce travail, à traiter l'ensemble de ces surfaces urbaines, nous nous sommes consacrés à l'étude des zones d'habitation en association avec Vincent Rocher (Rocher, 2003), qui, dans le cadre de sa thèse effectuée au Cereve, a caractérisé les différentes voies d'introduction des polluants dans le réseau d'assainissement parisien. Nous avons donc étudié d'une part, les ruissellements de toitures, et, d'autre part, les ruissellements de chaussées, représentant les deux principales voies d'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement. Les quantités de polluants apportées par ces deux voies ont été comparées aux apports atmosphériques afin d'estimer l'importance des ces dernières sur ce type de milieu. Ces études ont été effectuées dans le quartier du « Marais », couvrant les 3ème et 4ème arrondissements de Paris et présentant un quartier d'habitations dense (295 h/ha) sur une petite surface (42 ha) avec un taux d'imperméabilisation de 90 %.

III.1 Les ruissellements de toiture

Les toitures représentent la surface majoritaire de ce bassin versant urbain avec 54 % des surfaces occupées et un coefficient de ruissellement de 0,90 (Garnaud, 1999). Pour atteindre nos objectifs, nous avons donc mesuré et comparé les flux de polluants inorganiques (Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Ti V et Zn) et organiques (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques) dans les retombées atmosphériques totales que nous avons comparés aux ruissellements de toitures. Ainsi, les retombées atmosphériques ont été collectées durant 11 mois, de novembre 2001 à octobre 2002, et les eaux de ruissellements ont été collectées sur différents types de toiture (ardoise et zinc) en mai 2003. Les résultats sont regroupés dans un article accepté pour publication dans la revue « *Water, Air and Soil Pollution* ».

Water, Air and Soil Pollution *Sous presse*

HYDROCARBONS AND METALS IN ATMOSPHERIC DEPOSITION AND ROOF RUNOFF IN CENTRAL PARIS

Vincent ROCHER[1], Sam AZIMI[1], Johnny GASPERI[1], Loïc BEUVIN[1], Mathieu MULLER[1], Régis MOILLERON[1], Ghassan CHEBBO[2, 3]

1. Cereve, Faculté de Sciences et de Technologie, Université Paris XII-Val de Marne, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

2. Cereve, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes, 6-8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France

3. Faculté de Génie, Université Libanaise, Route de l'aéroport, Beyrouth, Libanon

Corresponding author: Vincent Rocher, Cereve, Faculté de Sciences et de Technologie, Université Paris XII - Val de Marne, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France (phone : 33-1 45 17 16 21, fax : 33-1 45 17 16 27, e-mail: vrocher@univ-paris12.fr, moilleron@univ-paris12.fr).

Abstract

Hydrocarbons (aliphatic and aromatic) and metals (heavy metals and major elements) were measured in both atmospheric deposition and roof runoff in central Paris (France). Atmospheric deposition (wet and dry) was collected from December 2001 to October 2002 and roof runoff was sampled on 3 buildings with different covering materials, i.e. slate tiles and zinc sheets. This paper gives an overview of the results on the flux and distribution points of view for both atmospheric deposition and roof runoff. Results show that atmospheric fluxes of hydrocarbons and major elements increase during cold seasons, due to residential heating occurrence, while heavy metals, whose major sources have constant emission fluxes, exhibit steady atmospheric loads throughout the year. Moreover, hydrocarbon fingerprints reveal mainly biogenic and pyrolytic origins for aliphatic and aromatic hydrocarbons, respectively. The results about roof runoff contamination suggest that the scavenging processes for hydrocarbons and metals are dependent on rainfall amount rather than on the rain event characteristics (number, intensity, duration), and dry deposition weakly contributes to the pollutant loads in roof runoff. Results also highlight that both metallic and slate roofs do not act as a source of hydrocarbons and major elements – exclusively originating from atmospheric deposition – while they act as a source of some heavy metals. Zinc covered roofs largely release Zn and Ti, while slate roofs mainly release Pb, Ti and Cu. Whatever the material used for roof covering is, roof runoff presents high Ni and V loads due to the vicinity of the chimney stacks of heating boilers.

Keywords: atmospheric deposition; metal pollution in runoff; n-alkanes; origin of pollution in runoff; PAH; roof runoff

1 Introduction

Growing urbanisation along with the increase of anthropogenic activities in the last decades has made urban runoff, i.e. roof and street runoff, a major problem both from the point of view of the flow quantities and from their quality. The importance of urban storm water runoff pollution loads and their acute impact on receiving waters (river, lake or sea) have been largely demonstrated (Chebbo, 1992; Gromaire-Mertz et al., 1999). Today, reduction of urban storm water pollution has become a major concern for many municipalities in order to recover the quality of the receiving water bodies and to meet the new European regulations. However, the elaboration of urban storm water management strategies requires an improved knowledge on the characteristics, the origins and the transport of pollution during a storm event.

This work concerns roof runoff which can play an important role in the contaminant pathway from a source (the atmosphere) to a receptor (an urban stream or lake), as they are efficient collectors of atmospheric deposition and efficient deliverers of those contaminants to urban runoff during storms (Förster, 1999). Roofs themselves also can be a source of contamination through the leaching and disintegration of roofing materials. Most studies of contamination in roof runoff have focused on the occurrence of some trace metals (Zn, Cu, Cd) in runoff samples with the objective of determining roof runoff toxicity, but only a few studies consider simultaneously the occurrence of metallic elements and hydrocarbon pollutants (Förster, 1999; Van Metre and Mahler, 2003). The present work focuses on the metallic (major elements and heavy metals) and hydrocarbon (n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs]) pollutants in atmospheric deposition, and in slate and metallic roof runoff. The study is designed to address three questions: (1) What are the fluxes and profiles of hydrocarbon and metallic pollutants in atmospheric deposition throughout the year in Paris? (2) What are the pollutant fluxes entering the combined sewer by way of roof runoff and to what factors the pollutant scavenging processes are dependent on? (3) What are the relative yields of hydrocarbons and metallic elements in roof runoff from atmospheric deposition and from roofing materials?

Experimental procedures

Sites and sampling procedures

This research was performed on the “Le Marais” district situated in the historical centre of Paris (France). It is a densely populated residential area (295 inhabitants per hectare) with small business and almost no industrial activities. According to Gromaire (1998), the catchment area can be divided into roof surfaces (54.4 %), streets (22.4 %), courtyards (mainly impervious) and public squares and gardens (23.2 %). On this catchment, atmospheric deposition was collected on a school flat roof at 18 m height and roof runoff was sampled on 3 buildings with different types of roof covering material, i.e. slate tiles, zinc sheets and a combination of zinc sheets and slate tiles. These roofs were selected because zinc and slate roofs are mostly represented on the “Le Marais” catchment (77 % of the total roof surface) and, especially, because they are typical of the architecture of some big cities in Europe (Gromaire, 1998).

Bulk atmospheric deposition (wet and dry) was sampled from December 2001 to October 2002. For hydrocarbons, collection was performed using a pyramid-shaped funnel (55x55x70 cm) made of stainless steel. This open device collected both dry deposition and precipitation continuously for a 6-week period. This collection period was chosen in order to get the suitable mass to carry out the hydrocarbon analysis. Deposition was collected in a 25-l

aluminium bottle. The whole equipment was 150 cm in height. At the end of each sampling period, the funnel was rinsed with 500 ml purified water (Milli-Ro 5 Plus, Millipore) to release any sorbed particles on the funnel walls. The bulk deposition collector for metals consisted of a Teflon® funnel of 113 cm² collection area connected to a polyethylene bottle (5 l). This collector was placed inside a PVC pipe at a height of 190 cm from the ground to avoid the collection of re-suspended particles. The sampling period of the total atmospheric deposition was 28 days. The collection bottle was filled before each sampling period with 50 ml of 10 % acidified (HNO3 65 % Suprapur, Merck) ultra pure water (18,2 M? Milli-Q water, Millipore). This water layer allowed the particulate matter to dissolve during the sampling period. At the end of the collection period, funnel was rinsed with 100 ml of 1 % nitric acid Milli-Q water in order to collect metal contaminated particles deposited or adsorbed on funnel walls, and both the funnel and the bottle were replaced by clean ones.

Roof runoff was sampled, from February to May 2003, by diverting a percentage of the flow from the bottom of the roof gutter into a 25-l container. Roof runoff sample was taken as soon as the volume catched in the container enabled the pollutant analysis (volume superior to 10 l corresponding to a mass of suspended solids superior to 200 mg). Since the filling times depended on the atmospheric conditions (number and intensity of rain events), the sampling periods varied from 5 to 42 days. The characteristics of the sampling periods for each site are summarized in Table 1.

Table 1. Characteristics of the sampling periods for the 3 experimental roofs.

Site	**1**			**2**			**3**	
Roof covering materials	Slate roof (lead fittings)			Combination of zinc sheets and slate tiles			Zinc sheets	
Roof surfaces (m^2)	70			95			45	
Sampling periods (d)	8	21	42	8	21	42	5	6
Total rain depths (mm)	15	17	5	15	17	5	15	16
Mean daily rain intensities ($mm.d^{-1}$)	1.85	0.81	0.12	1.85	0.81	0.12	2.6	3

Samples from roofs 1 and 2 were collected during the same campaigns, whereas samples from roofs 3 were collected during different campaigns afterwards.

Analysis procedures

Hydrocarbon analysis

All samples were filtered by using a succession of pre-combusted and pre-extracted filters, from 2.7 µm (GF/F, Whatman) to 0.45 µm (Millipore), in an all-glass filtration unit in order to separate dissolved and particulate phases. Particulate matter was dried to a constant weight at 40°C. Before the extraction stage of the procedure, internal perdeuterated standards were added in both phases, i.e. dodecane D26, tetracosane D50, triacontane D62, naphthalene D8, phenanthrene D10, pyrene D10 and benzo[a]pyrene D12.

The filtered samples were extracted by simple liquid-liquid extraction in a separation funnel using 4 successive 30 ml additions of methylene chloride (Merck). Before the last extraction, sample pH was adjusted to 2 using concentrated sulfuric acid (Merck). Each of the four portions was shaken with the filtered sample for 10 min. The extracts were then combined, dried using calcium chloride (Prolabo) and concentrated to ca 5 ml using a rotary evaporator at room temperature under vacuum. This fraction was further evaporated to dryness under nitrogen flux (N5.0, Linde Gas). Then, 500 µl of hexane (Merck) were added. This aliquot was fractionated into two fractions on a chromatographic column of 2 g of silica gel (Aldrich, 5.5

mm ID x 30 cm in length) with (1) 4 ml hexane and (2) 6 ml methylene chloride-hexane (80/20, v/v). Aliphatic hydrocarbons were eluted with hexane (F1) and aromatic hydrocarbons with the methylene chloride-hexane mixture (F2). Silica gel (Aldrich, 70-230 mesh, 60 Å) was preactivated at 450°C for 2 h and stored at 100°C prior to use. F1 and F2 were evaporated to ca 50-100 µl under nitrogen flux before quantification.

The dried particulate matter was Soxwave? (Prolabo) extracted for 10 min with a methylene chloride-methanol mixture (35 ml / 5 ml). The extract was concentrated to dryness under nitrogen flux and 500 µl of hexane were added. Then, this aliquot was eluted on a chromatographic column as previously described.

Aliphatic and aromatic hydrocarbons were determined by GC-MS (GCD 1800 A, Hewlett Packard) using a PONA fused silica capillary column, 50 m x 0.20 mm ID x 0.1 µm film thickness (Hewlett Packard). The carrier gas was helium at 1.0 $ml.min^{-1}$. The injector temperature was set to 300°C and 1 µl was injected. The column temperature was programmed from 70 to 300°C, at $5°C.min^{-1}$, and held at 300°C for 24 min. System control and data acquisition were achieved with a HP ChemStation software. The GCD apparatus was operating in the scan mode. Identification was completed by using a NIST database (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database, Hewlett Packard). The whole analytical procedure was validated using certified samples such as marine sediment SRM1941a (NIST), whose values for aromatic hydrocarbons were certified whereas the aliphatic concentrations were given as non-certified, i.e. indicative (Gonzalez et al., 1999).

Metal analysis

For atmospheric deposition, concentrated nitric acid was added to samples to have a final pH of 1, since previous work (Garnaud, 1999) has shown that acidification is a suitable procedure to dissolve particulate matter. In this way, the anthropogenic fraction of particles is completely dissolved, whereas only a weak part of the crustal fraction is dissolved. This procedure is as efficient as the usual digestion with concentrated perchloric and nitric acids. Then, sample was kept in a dark room at 5°C during one week to dissolve most of the particles. After this period, sample was filtered under a class 100 laminar hood with 0.45 µm porosity filters (cellulose nitrate, Sartorius). The 60 ml sub-sample obtained was kept at 5°C before quantification.

For roof runoff, sample was filtered under a class 100 laminar hood as previously described. 50 ml of the filtrate were acidified at pH 1 with concentrated nitric acid and stored at 5°C before analysis. Particulate fraction was digested in a Teflon cup with concentrated nitric acid (18 ml) and concentrated perchloric acid (2 ml). The liquid was evaporated to dryness in a sand bath at 100°C. The final residue was dissolved using 30 ml of 1N nitric acid. After a 15-min centrifugation at 3500 rpm, the supernatant was stored at 5°C before analysis.

Metals were analysed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000) with an ultrasonic nebuliser and an axial slit. These two devices combined together enhance the sensitivity and the detection limits for trace metal analysis. A quality control has been performed using the following test samples, which were treated like the field samples: (1) acidified water blanks to check the contamination during sample treatment in laboratory; (2) acidified water blanks to check the contamination during field collection; (3) two certified samples in trace metals presenting concentrations closed to atmospheric deposition ones: (a) NIST 1643d: “Trace elements in water”, U.S. Department of commerce; (b) SPS – SW1 batch 105: “Surface water”,

Spectra pure standards. Results of the validation procedure are presented in details by Azimi et al. (2003).

Results and discussion

Atmospheric deposition

Pollutant fluxes

For hydrocarbons, aliphatic and aromatic compounds are distinguished. Total aliphatic hydrocarbons (TAHs) are the sum of more than 20 n-alkanes, i.e. from n-C8 to n-C33, and two isoprenoids prystane and phytane. Total PAHs are the sum of the 16 PAHs selected from the priority list of the US-EPA. For metallic pollutants, heavy metals (HMs) and major elements (MEs) are distinguished. HM group is composed of the 13 following elements: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V, Ti and Zn, while ME group is composed of Ca, K, Mg, Na, P and S. For each kind of pollutants, fluxes are expressed as daily fluxes. Table 2 presents seasonal variations of TAH, total PAH, total HM and total ME fluxes.

Table 2. Seasonal atmospheric deposition fluxes of TAHs, total PAHs, total HMs and total MEs measured at Paris.

	Winter	**Spring**	**Summer**	**Fall**
TAHs ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$)	1790	390	140	590
Total PAHs ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$)	5.9	2.5	3.9	5.1
Total heavy metals ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$)	2300	2800	2800	2800
Total major elements ($g.ha^{-1}.d^{-1}$)	116	100	78	109

In the next sections, cold period refers to fall and winter quarters and warm period refers to spring and summer quarters.

✍ Hydrocarbons fluxes.

TAH fluxes during cold period, ranged from 590 to 1790 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$, are nearly 4 times greater than warm period fluxes which range from 140 to 390 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$. Our results are comparable to those obtained in the metropolitan area of Miami (USA), where winter flux was nearly twice as high as summer one (Lang et al., 2002). Similar trends are observed for PAHs. During cold and warm periods, total PAH fluxes range from 5.1 to 5.9 and from 2.5 to 3.9 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$, respectively. Our study confirms previous results reported for urban sites (Halsall et al., 1997; Ollivon et al., 2002). Since the warm flux (6 months in spring and summer) is mainly due to vehicular traffic and industrial activities, and that their fluxes are nearly steady throughout the whole year (even if a decrease occurs in August due to holidays), the increase of PAH load during cold period – evaluated at 42 % – is attributed to residential heating occurring in Paris city. This result is in accordance with data reported by Ollivon et al. (2002) and Baek et al. (1991) about the contribution of residential heating to atmospheric emissions of total PAHs estimated at: 41 % in France, 36 % in the USA, 26 % in Sweden and 21 % in Norway.

✍ Metal fluxes.

HMs show steady atmospheric loads throughout the year without any significant variations. Deposition fluxes of total HMs range from 2300 to 2800 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$. This result is induced by the fact that the major atmospheric sources of HMs, which are non ferrous metal refining, waste incineration, coal and fuel burning and road traffic (Pacyna and Graedel, 1995), show quite constant emission fluxes throughout the year. Atmospheric deposition fluxes of

MEs range between 78 and 116 $g.ha^{-1}.d^{-1}$ (Table 2) and cold period fluxes are 21 % higher than those for warm period. As for PAHs, the ME flux increase can be attributable to the residential heating only occurring during cold period.

Hydrocarbon fingerprints

Considering that aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions differ according to the production sources, investigation of the temporal variability of hydrocarbon fingerprints in bulk deposition allows to elucidate the hydrocarbon origins. The aliphatic hydrocarbon indexes mainly allow to discriminate biogenic from petrogenic sources while PAH indexes are sensitive indicators of petrogenic and pyrogenic origins. The temporal variability of hydrocarbon fingerprints is discussed by only taking into account the particulate phases of bulk deposition in order to increase the graphic readability. This eviction does not induce any information loss because both particulate and dissolved phases show quite similar hydrocarbon fingerprints.

✍ Aliphatic hydrocarbons.

Figure 1 illustrates the distributions of n-alkanes and isoprenoids in particulate atmospheric deposition collected at Paris during the winter, spring, summer and fall periods.

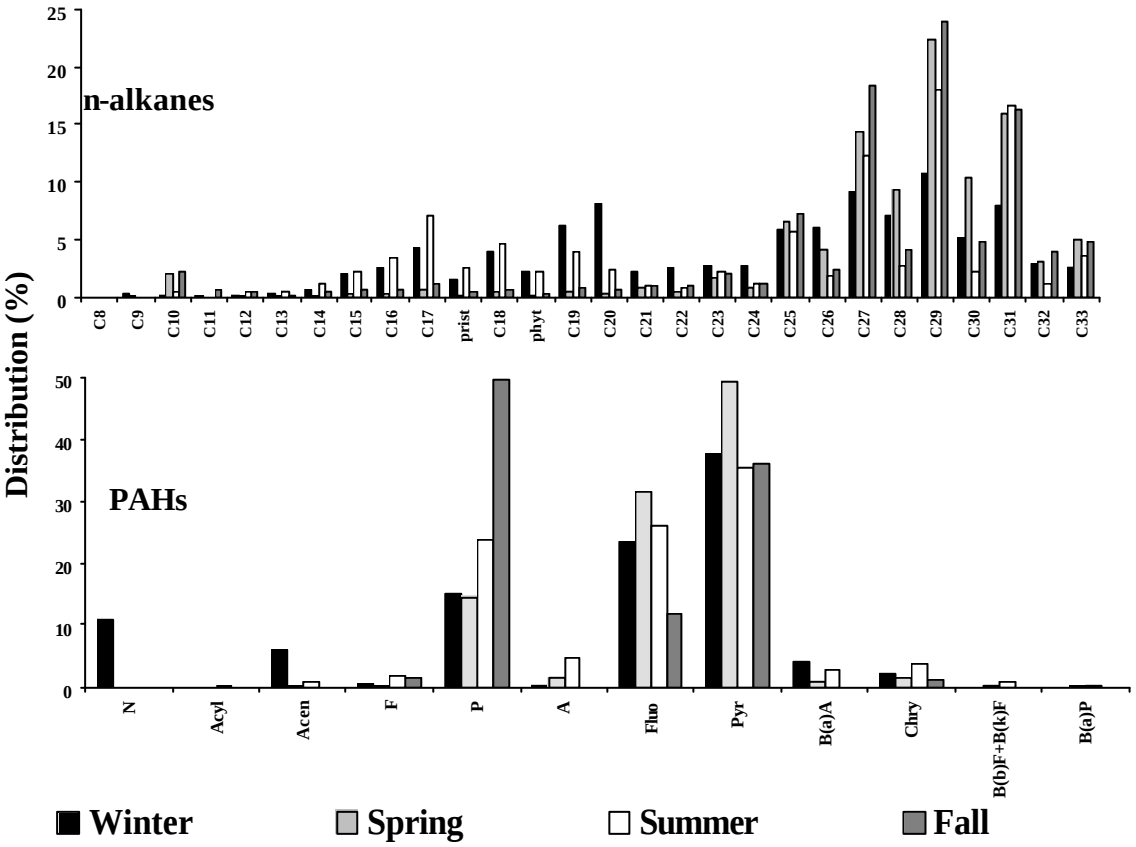


Figure 1. N-alkane and PAH distributions in particulate atmospheric deposition collected at Paris during each season.

The distribution pattern is bimodal characterised by a very predominant hump peaked at around n-C27 / n-C29 / n-C31 – n-C29 being often the major hydrocarbon (Table 3) – and a minor hump centred on n-C17 / n-C18 / n-C20. Predominance of heavy n-alkanes (carbon number > 20) is also underlined by the light molecular weight (LMW) / high molecular weight (HMW) ratios which all range from 0.05 to 0.48 (Table 3). Both the abundance of heavy n-

alkanes and the predominance of the n-C29, illustrated by n-C17/n-C29 ratios ranged from 0.03 to 0.40 (Table 3), indicate an important biogenic contamination, i.e. from terrestrial plants, in this urban area (Colombo et al., 1989; Moreda et al., 1998).

Table 3. Values of n-alkane and PAH indexes obtained for atmospheric deposition collected at Paris during each season.

		Winter	Spring	Summer	Fall
N-alkanes	**MAH**	C29	C29	C29	C29
	LMW/HMW	0.48	0.05	0.45	0.09
	UCM/R	10	2	3	7
	CPI	1.30	2.19	3.31	3.46
	Odd/R	0.54	0.68	0.73	0.77
	n-alkanes/C16	38	443	28	166
	n-C17/n-C29	0.40	0.03	0.40	0.05
PAHs	**MPAH**	Pyr	Pyr	Pyr	P
	LMW/HMW	0.48	0.20	0.45	1.04
	Alk./Par.	0.35	0.05	0.11	0.04

For n-alkanes: MAH=major aliphatic hydrocarbon; LMW/HMW=light molecular weight (?20 carbons)/high molecular weight (>20 carbons); UCM=unresolved complex mixture. For PAHs: MPAH= major PAH; LMW/HMW=light molecular weight (2-3 rings)/high molecular weight (4-6 rings); Alk./Par.=alkylated derivatives/parent compounds.

Biogenic origins for aliphatic hydrocarbons can also be discovered using the odd / even n-alkane predominance. This odd / even predominance can be quantitatively formulated by different specific indexes such as the n-C16 ratio (sum of n-alkanes / n-C16) or the carbon preference index (CPI) defined as the weighted ratio of odd to even carbon-numbered n-alkanes in the range n-C8 to n-C33. The n-C16 ratio is usually large (around 50) in biogenic samples due to the dominance of odd n-alkanes and is lower (around 15) in petrogenic samples (Colombo et al., 1989). Values of CPI near unity are typical of petrogenic origin, while greater values (i.e. > 3-5) indicate a biogenic origin (Bomboi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Wang et al., 1997). Table 3 shows that all bulk deposition samples are characterised by great n-alkanes / n-C16 values, i.e. in the 28-443 range, and CPI values above unity. So, odd / even predominance confirms the marked contribution of biogenic inputs to aliphatic hydrocarbon contamination in atmospheric deposition. This latter result is consistent with literature since many authors have identified the biogenic material – particularly cuticular waxes from vascular plants – as major component of aerosols collected in urban and rural areas (Gogou et al., 1996; Simoneit et al., 1991). Colombo et al. (1999) even estimated that, in urban area, plant material contributed to 34-96 % of the airborne particulate aliphatic hydrocarbons. Nevertheless, aliphatic distributions in bulk deposition also reveal an anthropogenic aliphatic hydrocarbon contamination. Indeed, atmospheric deposition, sampled in winter and summer periods, exhibits a relatively elevated proportion of n-alkanes from n-C15 to n-C23. These compounds, considered by many authors as indicators of petroliferous contamination (Colombo et al., 1989; Simoneit, 1985), originate from unburned lubrificating oils. Therefore, road traffic exhausts are also a significant contributor to aliphatic hydrocarbon contamination in atmospheric deposition. In addition to resolved n-alkanes, gas chromatographic traces of aliphatic hydrocarbons are also characterised by an Unresolved Complex Mixture (UCM), i.e. the hump under the baseline on a chromatographic trace. The UCM is a common feature of the gas chromatograms of crude oils and certain refined products such as lubrificating oils (Colombo et al., 1989; Gough et al., 1992; Gough and Rowland, 1990). Therefore, the relative importance of UCM, expressed as the ratio of unresolved to resolved compounds (UCM / R), is commonly used as a diagnostic criteria for pollutant origins. In this study, according to seasons, UCM / R ratio values, ranged from 2 to 10 (Table 3), confirm that petroleum inputs contribute to the aliphatic hydrocarbon contamination of bulk deposition.

✍ Aromatic hydrocarbons

The 16 individual parent PAHs of the US-EPA and their alkylated derivatives are determined in atmospheric deposition. Distributions of parent PAHs in particulate atmospheric deposition collected at Paris during each season are illustrated by Figure 1 and values of origin indexes are summarised in Table 3. Firstly, except for fall, aromatic distribution patterns are characterised by a dominance of HMW compounds (4-6 rings). The predominance of HMW PAHs indicates a pyrolytic origin since many authors have reported that petrogenic contamination is characterised by the abundance of LMW PAHs, while higher molecular weight PAHs dominate in pyrolytic contamination distributions (Soclo et al., 2000; Wang et al., 1999; Yang et al., 1998; Zeng and Vista, 1997). Secondly, phenanthrene (P), fluoranthene (Fluo) and pyrene (Pyr) are always identified as the most abundant compounds (Figure 1). According to the season, their sum accounts for 76 to 98 % of total PAHs. This distribution is typical of the industrialised cities since P, Fluo and Pyr are the most frequently detected PAHs by Halsall et al. (1997) at Manchester (UK), by Polkowska et al. (2000) at Gdansk area (Poland) and by Golomb et al. (2001) at Nahant (USA). Great predominance of these 3 compounds confirms the pyrolytic origin for aromatic pollutants in atmospheric deposition since they are commonly considered as typical pyrogenic products derived from high temperature condensation of lower molecular weight aromatic compounds (Khalili, 1995; Soclo et al., 2000). Impact of pyrolytic contamination is also suggested by the presence of chrysene (Chry) and benzo[a]anthracene (BaA) which are considered as markers of combustion processes (Figure 1) (Moreda et al., 1998; Soclo et al., 2000). Therefore, throughout the year, combustion processes appear as the main formation mechanism for aromatic pollution in the atmosphere. Predominance of pyrolytic origin may be linked to the high density of combustion sources in the Parisian agglomeration. Indeed, Paris conurbation has a heavy road traffic and, consequently, diesel and gasoline-powered vehicles emit great quantities of PAHs to the environment. Besides these mobile sources, aromatic compounds are introduced to the environment through contamination by various kinds of point sources such as residential heating, industrial plants and industrial waste incinerators. Although the aromatic pollution reflects a major pyrolytic contamination, the presence of alkylated derivatives, underlined by the alkylated derivative / parent compound ratios ranged from 0.04 to 0.35 (Table 3), suggests the contribution of petrogenic inputs to the atmospheric pollution. Indeed, PAHs from petrogenic inputs are generally abundant in alkylated homologues relative to their parent compounds, while combustion of fossil fuels yields PAHs generally devoid of alkylated homologues (Yunker et al., 1996; Zheng and Wan, 1997). It can be assumed that petrogenic contamination in atmospheric deposition may be linked to the emission of unburned lubrificating oils by road traffic exhausts.

Roof runoff

Flux calculation mode

The following calculation method was used to assess the pollutant fluxes (F), expressed in $mg.ha^{-1}.d^{-1}$, entering the combined sewer by way of roof runoff.

$$F = \frac{M_{part} + M_{diss}}{T_{coll} \times S_{roof}} \times \frac{V_{tot}}{V_{coll}} \times 10 \qquad (1)$$

Where Mpart and Mdiss represent the masses of particulate and dissolved pollutants of the sample (µg); Tcoll, Vcoll and Vtot are the duration of the sampling period (days), the

collected volume (l) and the total volume of roof runoff (l), respectively; Sroof corresponds to the roof surface (m2).

✍ Hydrocarbon fluxes

The aim of this part is to estimate the TAH and PAH fluxes, generated by roof runoff, entering the combined sewer. Figure 2 shows the flux values and the mean daily rain intensities (MDRI) – marked by crosses on the various figures – for the different roofs and campaign duration (Table 1). MDRI (in $mm.d^{-1}$) is defined as the water height (in mm) related to the campaign duration (in d) rather than to the storm event duration as usually used.

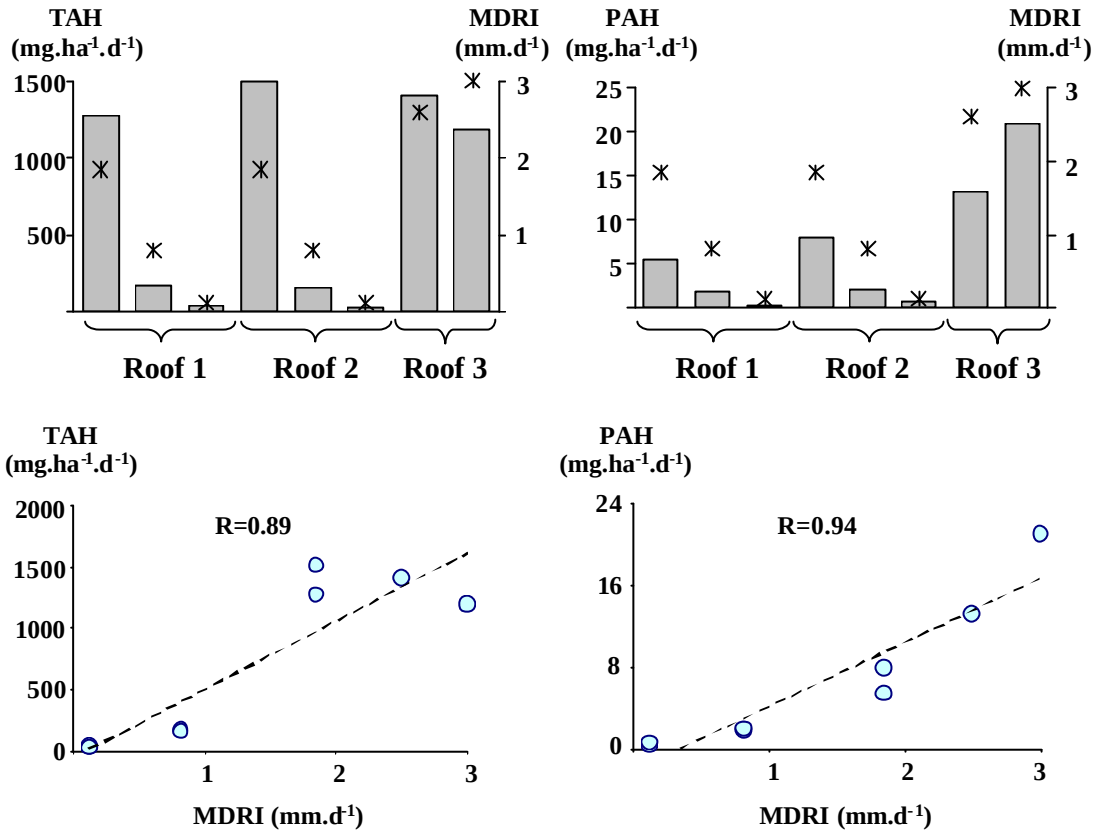


Figure 2. TAH and PAH fluxes ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$) entering the combined sewer by way of roof runoff and correlation between hydrocarbon fluxes and MDRI ($mm.d^{-1}$).

It clearly appears that both TAH and PAH fluxes vary with MDRI independently of the roof type. Moreover, for a same MDRI, hydrocarbon fluxes are of the same order of magnitude whatever the roof covering material is. Thus, for the 3 roofs, TAH fluxes are about 1500, 170 and 40 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ for MDRI ? 1.85, of 0.81 and of 0.12 $mm.d^{-1}$ respectively, and PAH fluxes are about 15, 7, 2 and 0.6 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ for MDRI ? 2.6, of 1.85, of 0.81 and of 0.12 $mm.d^{-1}$ respectively. Since no correlation is found between fluxes and the usual rain event intensities, the MDRI-dependence on hydrocarbon fluxes is examined. This comparison is accomplished by plotting TAH and PAH fluxes against the MDRI (Figure 2). This plot reveals positive relationships between fluxes and MDRI that are statistically significant at 99 % (R=0.89) and 99.9 % (R=0.94) levels for TAHs and PAHs, respectively. Thus, hydrocarbon fluxes are linear relationships that can be modelled with the two following equations: (1) FTAH = 553 x MDRI – 45 and (2) FPAH = 6.3 x MDRI – 2.1. This result is of a prime importance since these equations provide an estimation of the winter hydrocarbon fluxes for all the kinds of roofs in Paris city by only measuring the rainfall amount. It can even be assumed

that these relationships may be applied to other big cities showing quite similar activity (London, Berlin, etc.). Moreover, establishment of this correlation proves that (1) hydrocarbon fluxes, estimated for a several-day periods (5 to 42 days in this work), are mainly dependent on the rainfall amount (mm) rather than on the rain event characteristics (number of rain events, rain event duration, intensity, etc.), and (2) dry deposition contributes very weakly to hydrocarbon fluxes in roof runoff. As example, spring 2003 was remarkably dry for Paris – the 1968 historical record for dryness was equalled – and fluxes estimated during the last two campaigns for roof 1 and 2, with the longest dry-weather periods (42 days), are lower than 50 and 1 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ for TAHs and PAHs, respectively.

✍ Metal fluxes

As described for hydrocarbons, metal fluxes generated by roof runoff are estimated in a similar way. Figure 3 presents the metal fluxes and the MDRI for the different roofs and campaign duration (Table 1). Since it is difficult to clearly present results obtained for the 19 metallic elements, only 3 HMs (Pb, Ti and V) and 1 ME (Mg) are selected.

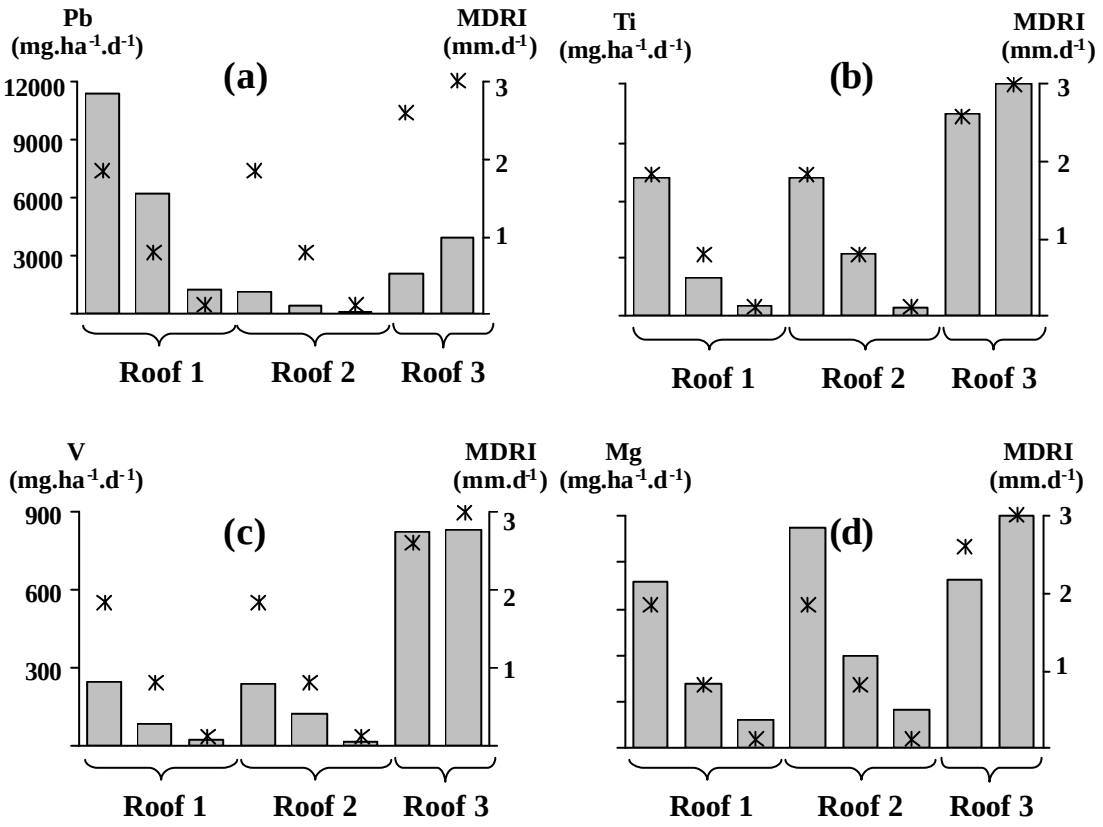


Figure 3. Pb, Ti, V and Mg fluxes ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$) entering the combined sewer by way of roof runoff.

Figure 3 illustrates that metal fluxes vary with MDRI whatever the roof considered is. For Ti, V and Mg, fluxes are of the same order of magnitude whatever the roof covering material is. As an example, for the 3 roofs, Ti fluxes are about 4000, 2400, 900 and 200 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ for MDRI ? 2.6, of 1.85, of 0.81 and of 0.12 $mm.d^{-1}$, respectively. On the contrary, Pb fluxes depend on the roof considered since, for a same MDRI, fluxes measured for roof 1 are about 10 times greater than for roof 2. As it will be described in the next section, these variations are linked to the nature of the roof covering and fitting materials. However, whatever the metal used for roof covering is, fluxes are correlated to the MDRI. The plot of Ti, V and Mg against the MDRI (Figure 4b, c, d) reveals positive relationships that are statistically

significant at 99.9 % (R=0.99), 99 % (R=0.91) and 99.9 % (R=0.94) levels for Ti, V and Mg, respectively. For Pb, the MDRI-dependence of fluxes are examined separately for slate (roof 1) and metallic (roof 2 and 3) roofs in Figure 4a. Then, for the slate and metallic roofs, there are significant positive correlations at 95 % confidence level between MDRI and fluxes.

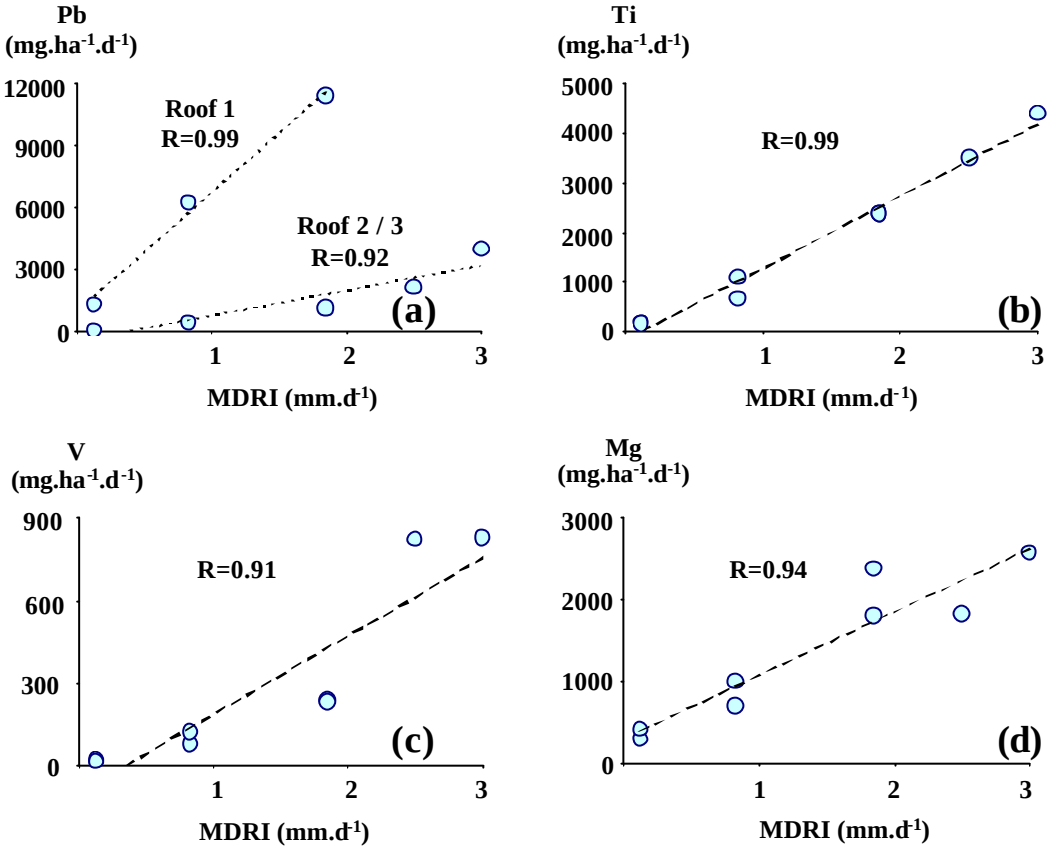


Figure 4. Correlation between V, Pb, Ti and Mg fluxes ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$) and MDRI ($mm.d^{-1}$).

As previously noticed for hydrocarbons, these results emphasise that (1) scavenging processes for metals are dependent on rainfall amount (mm) rather than on the rain event characteristics, and (2) dry deposition weakly contributes to metal pollution in roof runoff.

Comparison between atmospheric deposition and roof runoff pollution

As previously demonstrated, roof runoff fluxes, both for hydrocarbons and metals, correlate well with the MDRI. Since the MDRI differ from one year to another, it is not possible to compare atmospheric deposition fluxes, which were assessed during winter 2002, to roof runoff fluxes, which were assessed during winter 2003. Therefore, roof runoff fluxes were evaluated using the MRDI of the winter 2002 campaign, i.e. 1.7 $mm.d^{-1}$, according to the following equation: F ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$) = ai x MRDI ($mm.d^{-1}$) + bi. The ai and bi coefficients depend on the pollutants considered and also, in the metallic pollutant case, to the kind of roof considered.

Case of hydrocarbons

✍ Hydrocarbon fluxes.

For all kinds of roofs, TAHs and PAHs fluxes are estimated at 900 and 8.6 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$, respectively. These two fluxes are not significantly different from atmospheric deposition (95 % confidence level), which were previously estimated at 1800 and 5.9 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ for TAHs and PAHs respectively (Table 2), indicating that both slate and metallic roofs do not contribute to hydrocarbon loads in roof runoff. Surprisingly, TAH runoff fluxes are found to be 50 % lower than atmospheric deposition. Degradation occurring on the roof surface only partly explains this difference since, as previously shown, dry deposits weakly contribute to runoff pollution.

✍ Hydrocarbon fingerprints.

As previously explained for atmospheric deposition, hydrocarbon fingerprints are discussed by only taking into account the particulate phase of roof runoff. Figure 5 presents the distribution of n-alkanes and isoprenoids in the particulate phase of the roof runoff collected on the 3 experimental roofs in central Paris. Whatever the kind of roof is, the distribution patterns are identical for TAHs and PAHs.

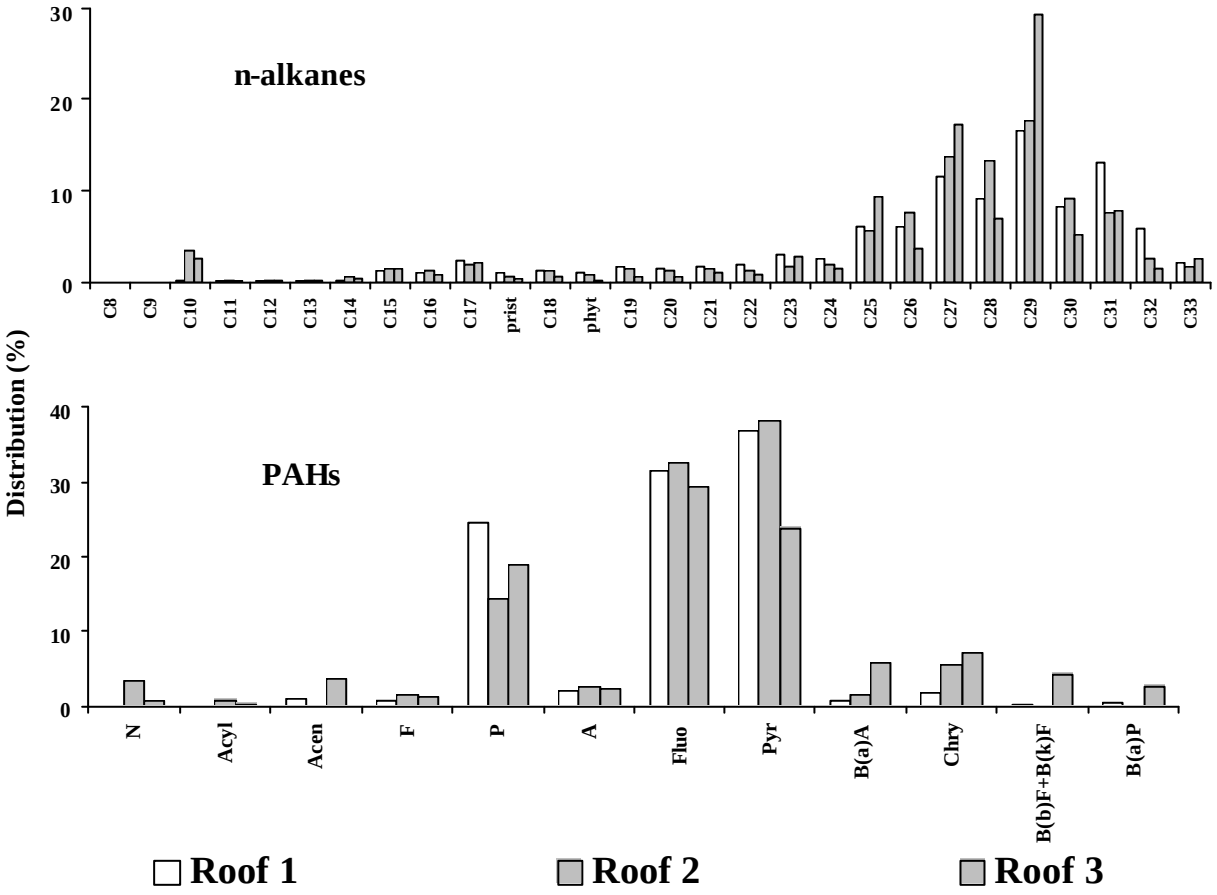


Figure 5. N-alkane and PAH distributions in particulate roof runoff collected on the 3 experimental roofs.

Global distribution pattern of aliphatic hydrocarbons is found to be similar to that of the atmospheric deposition. N-alkane distributions are characterised by a very important hump centred on n-C27 / n-C29 – n-C29 always being the major compound. This heavy compound predominance is also illustrated by the LMW / HMW ratio ranged from 0.11 to 0.17 (Table 4). As for atmospheric deposition, heavy n-alkane abundance and predominance of n-C29, underlined by n-C17 / n-C29 ratios ranged from 0.07 to 0.15, suggest an important biogenic contamination. This is confirmed by the dominance of odd n-alkanes showed by the large n-

alkanes / C16 ratio, i.e. between 99 and 132, and CPI above unity, i.e. between 1.2 and 3.0 (Table 4) (Bomboi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Colombo et al., 1989; Wang et al., 1997). Petrogenic inputs also contribute to the aliphatic hydrocarbon contamination of roof runoff. Indeed, the relative abundance of UCM, illustrated by an UCM / R ratio ranged from 3 to 9 (Table 4), indicates the presence of petrogenic hydrocarbons.

Table 4. Values of n-alkane and PAH indexes obtained for the 3 experimental roofs in central Paris.

		Roof 1	Roof 2	Roof 3
N-alkanes	**MAH**	C29	C29	C29
	LMW/HMW	0.13	0.17	0.11
	UCM/R	9	5	3
	CPI	1.6	1.2	3.0
	Odd/R	0.60	0.54	0.74
	n-alkanes/C16	99	78	132
	n-C17/n-C29	0.15	0.11	0.07
PAHs	**MPAH**	Pyr	Pyr	Fluo
	LMW/HMW	0.40	0.29	0.37
	Alk./Par.	0.09	0.39	0.18

For n-alkanes: MAH=major aliphatic hydrocarbon; LMW/HMW=light molecular weight (?20 carbons)/high molecular weight (>20 carbons); UCM=unresolved complex mixture. For PAHs: MPAH= major PAH; LMW/HMW=light molecular weight (2-3 rings)/high molecular weight (4-6 rings); Alk./Par.=alkylated derivatives/parent compounds.

The distribution of parent PAHs in roof runoff is also similar to that for atmospheric fallout. Aromatic distribution is characterised by a dominance of heavy PAHs – LMW / HMW ratio ranged from 0.29 to 0.40 (Table 4) – and, especially, an abundance of PAHs considered as pyrolytic products: P, Fluo and Pyr (Khalili, 1995; Soclo et al., 2000). According to the roof considered, the sum of these 3 major compounds accounts for 72 to 93 % of total PAHs. Nevertheless, like for atmospheric deposition, the presence of alkylated derivatives is noticed for all roofs – alkylated derivatives / parent compounds ratios ranged from 0.09 to 0.39 (Table 4) – underlining the contribution of petrogenic inputs to the roof runoff pollution (Yunker et al., 1996; Zheng and Wan, 1997).

This comparison between atmospheric and roof runoff pollution (fluxes and fingerprints) highlights that metallic and slate roofs do not act as a source of hydrocarbon pollutants. Hydrocarbons exclusively originate from atmospheric deposition. This result is of a prime importance because, in previous experimentation carried out on the same types of roofs, Moilleron et al. (2002) speculated that hydrocarbon contents in roof runoff might be driven by the roof material.

Case of metals

Figure 6 presents the metal fluxes measured on the roof runoff and the winter metallic deposition – individually marked by black dots. Metal fluxes are compared between the two kinds of roofs: slate tiles with lead fittings (roof 1) and combination of zinc sheets and slate tiles (roof 2) (Table 1).

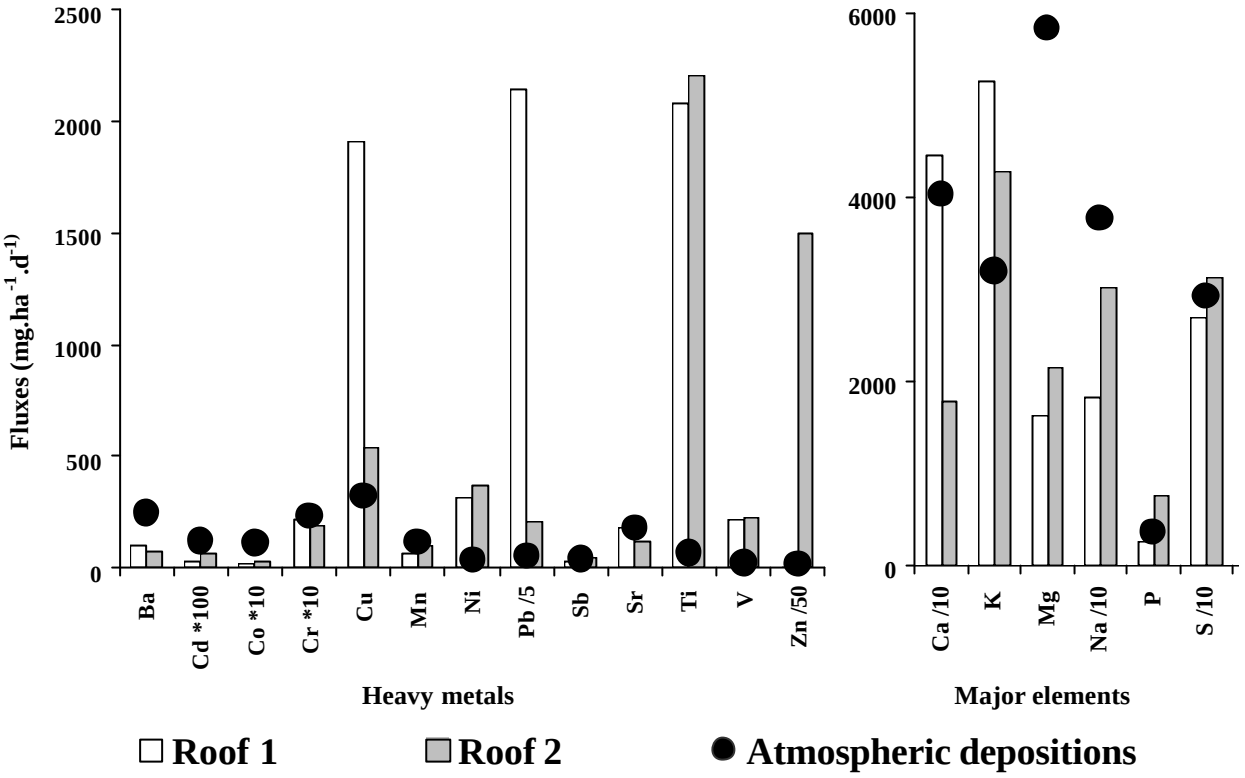


Figure 6. Comparison between roof runoff and winter atmospheric deposition fluxes of HMs ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$) and MEs ($mg.ha^{-1}.d^{-1}$).

No difference in ME fluxes is observed between these both roofs. Roof runoff fluxes are of the same order of magnitude as atmospheric deposition suggesting that erosion of roof material does not contribute to the roof runoff pollution; atmospheric compartment being the sole source of these pollutants. In contrast, some HM fluxes strongly vary with the sampling site. These variations are related to the roofing material. Extremely high Zn flux, i.e. 75000 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ (80 times higher than atmospheric deposition), is estimated for the Zn-covered roof. This phenomenon, which has been noticed by Daub et al. (1994), Förster (1996) and Van Meter and Malher (2003), is linked to the erosion of Zn from roofing material and, to a lesser extent, from gutters. Very high Cu and Pb fluxes, i.e. 1900 and 11000 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ respectively (6 and 40 times higher than atmospheric deposition), are measured on the slate roof. These high fluxes, which have already been reported in the literature (Bannerman et al., 1993; Yaziz et al., 1989), are explained by the use of Cu and Pb on this type of roofs, for window frames and roof tops. Surprisingly, elevated Ti fluxes, i.e. about 2100 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ (30 times higher than atmospheric deposition), are measured on both roofs. These high Ti loads can be related to the use of these elements in most of the roof fittings in order to increase their rigidity. At last, an increase of Ni and V loads in roof runoff compared to atmospheric deposition is noticed. Mean runoff fluxes of Ni and V, calculated as 340 and 220 $mg.ha^{-1}.d^{-1}$ respectively, are both 9 times greater than atmospheric deposition. These high fluxes cannot be attributable to roof surface erosion since no covering material is made of Ni and V. It is assumed that this enrichment is linked to the presence of chimney stacks of heating boilers on the roofs. Indeed, Ni and V being mainly originated from the combustion of heavy fuel oil (Gao et al., 2002; Huang et al., 1999; Pakkanen et al., 2001), particulate emissions from heating boilers may induce a local accumulation of Ni and V on the roof surface.

In conclusion, these results emphasise that metallic but also slate roofs act as sources of some HMs. Zinc covered roofs largely release Zn and Ti, while slate roofs mainly release Pb,

Ti and Cu. Whatever the material used for roof covering is, roof runoff presents high Ni and V loads due to the vicinity of the chimney stacks of heating boilers.

Conclusion

Hydrocarbon and metallic pollutants were measured in both atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. Atmospheric deposition (wet and dry) was collected from December 2001 to October 2002, and roof runoff was sampled on 3 buildings with different roofing types, i.e. slate tiles and zinc sheets, from February to May 2003.

Atmospheric fluxes of hydrocarbons, i.e. TAHs and PAHs, and MEs increase during cold season, probably due to the residential heating occurrence. On the contrary, HMs show steady atmospheric loads throughout the year because their major sources (road traffic, waste incineration, etc.) have quite constant emission fluxes during the year. The qualitative study performed on hydrocarbon deposition provides information about the contamination origins. Aliphatic fingerprints reveal a marked contribution of biogenic inputs to aliphatic contamination while aromatic distributions, characterised by the great dominance of P, Fluo and Pyr, suggest the impact of pyrolytic contamination.

The results obtained from the measurement of hydrocarbons and metals in roof runoff suggest that fluxes depend on the rainfall amount rather than on the rain event characteristics (number of rain events, rain event duration, etc.) and dry deposition weakly contributes to the pollutant loads in roof runoff. The relative yields of hydrocarbons and metallic elements in roof runoff from atmospheric deposition and from roofing materials were assessed. Results highlight that both metallic and slate roofs do not act as sources of hydrocarbons and MEs – exclusively originating from atmospheric deposition – while they act as sources of some HMs. Zinc-covered roofs largely release Zn and Ti, while slate roofs mainly release Pb, Ti and Cu. Whatever the material used for roof covering is, roof runoff presents high Ni and V loads due to the vicinity of the chimney stacks of heating boilers.

References

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R. and Colin, J.L.: 2003, 'Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas', Science Total Environ. 308, 247-254.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N. and Perry, R.: 1991, 'A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior', Water , Air and Soil Pollut. 60, 279-300.

Bannerman, R.T., Owens, D.W., Dodds, R.B. and Hornewer, N.J.: 1993, 'Sources of pollutants in Wisconsin stormwater', Water Sci. Technol. 28, 241-259.

Bomboi, M.T. and Hernandez, A.: 1991, 'Hydrocarbons in urban runoff: their contribution to the wastewaters', Water Res. 25, 557-565.

Bouloubassi, I. and Saliot, A.: 1993, 'Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)', Oceanol. Acta. 16, 145-161.

Chebbo, G.: 1992, 'Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité', Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 pp.

Colombo, J.C., Landoni, P. and Bilos, C.: 1999, 'Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina', Environ. Pollut. 104, 305-314.

Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C. and Khalil, M.: 1989, 'Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina.', Environ. Sci. Technol. 23, 888-894.

Daub, J., Förster, J., Herrmann, R., Robien, A. and Striebel, T.: 1994, 'Chemodynamics of trace pollutants during snowmelt on roof and street surfaces', Water Sci. Technol. 30, 73-85.

Förster, J.: 1996, 'Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration', Water Sci. Technol. 33, 39-48.

Förster, J.: 1999, 'Variability of roof runoff quality', Water Sci. Technol. 39, 137-144.

Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Van Ry, D.A., Glenn, T.R. and Eisenreich, S.J.: 2002, 'Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary', Atmos. Environ. 36, 1077-1086.

Garnaud, S.: 1999, 'Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain', Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 395 pp.

Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. and Stephanou, E.G.: 1996, 'Organic aerosols in eastern mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories', Org. Geochem. 25, 79-96.

Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M. and Rooney, T.: 2001, 'Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters', Atmos. Environ. 35, 6245-6258.

Gonzalez, A., Garnaud, S., Carpentier, S., Moilleron, R. and Thévenot, D.: 1999, 'Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determinations in urban runoff samples', Proceedings of the 8th international conference on urban storm drainage, Sydney, Australia, pp. 1816-1824.

Gough, M.A., Rhead, M.M. and Rowland, S.J.: 1992, 'Biodegradation studies of unresolved complex mixtures of hydrocarbons and aliphatic UCM', Org. Geochem. 18, 17-22.

Gough, M.A. and Rowland, S.J.: 1990, 'Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum', Nature. 344, 648-650.

Gromaire, M.C.: 1998, 'La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caracteristiques', Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 pp.

Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A. and Chebbo, G.: 1999, 'Characterization of urban runoff pollution in Paris', Water Sci. Technol. 39, 1-8.

Halsall, C.J., Coleman, P.J. and Jones, K.C.: 1997, 'Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities', Chemosphere. 35, 1919-1931.

Huang, S., Rahn, K.A. and Arimoto, R.: 1999, 'Testing and optimizing two factor analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island', Atmos. Environ. 33, 2169-2185.

Khalili, N.R.: 1995, 'PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions', Atmos. Environ. 29, 533-542.

Lang, Q., Zhang, Q. and Jaffé, R.: 2002, 'Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition', Chemosphere. 47, 427-441.

Moilleron, R., Gonzalez, A., Chebbo, G. and Thévenot, D.R.: 2002, 'Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre', Water Res. 36, 1275-1285.

Moreda, J.M., Arranz, A., Fdez De Betono, S., Cid, A. and Arranz, J.F.: 1998, 'Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge', Science Total Environ. 220, 33-43.

Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A. and Garban, B.: 2002, 'Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France', Atmos. Environ. 36, 2891-2900.

Pacyna, J.M. and Graedel, T.E.: 1995, 'Atmospheric emissions inventories: status and prospects', Annu. Rev. Energy Environ. 20, 265-300.

Pakkanen, T.A., Loukkola, K., Korhonen, C.H., Aarnio, P., Koskentalo, T. and Maenhaut, W.: 2001, 'Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area', Atmos. Environ. 35, 5381-5391.

Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolka, L., Wolowska, K. and Namiesnik, J.: 2000, 'Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland', Atmos. Environ. 34, 1233-1245.

Simoneit, B.R.T.: 1985, 'Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliation', Int. J. Environ. Anal. Chem. 22, 203-233.

Simoneit, B.R.T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J. and Xu, Y.: 1991, 'Molecular markers study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China', Atmos. Environ. 25A, 2111-2129.

Soclo, H.H., Garrigues, P. and Ewald, M.: 2000, 'Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marin sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas', Mar. Pollut. Bull. 40, 387-396.

Van Metre, P.C. and Mahler, B.J.: 2003, 'The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams', Chemosphere. 52, 1727-1741.

Wang, Z., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Feng, Y. and Mullin, J.: 1997, 'Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds', J. Chromatogr. 775, 251-265.

Wang, Z., Fingas, M. and Page, D.S.: 1999, 'Oil spill identification', J. Chromatogr. 843, 369-411.

Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J. and Lai, S.O.: 1998, 'PAH emission from various industrial stacks', J. Hazard. Mater. 60, 159-174.

Yaziz, M.I., Gunting, H., Sapri, N. and Ghazali, A.W.: 1989, 'Variations in rain water quality from roof catchments', Water Res. 23, 761-765.

Yunker, M.B., Snowdon, L.R., Macdonald, R.W., Smith, J.N., Fowler, M.G., Skibo, D.N., Mclaughlin, F.A., Danyushevskaya, A.I., Petrova, V.I. and Ivanov, G.I.: 1996, 'Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents seas', Environ. Sci. Technol. 30, 1310-1320.

Zeng, E.Y. and Vista, C.L.: 1997, 'Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California .1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons', Environ. Toxicol. Chem. 16, 179-188.

Zheng, M. and Wan, T.: 1997, 'Characterisation of the non volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abondance and origin', Atmos. Environ. 31, 227-237.

Cette première étape nous a permis de comparer les apports atmosphériques aux apports des ruissellements de toitures.

La caractérisation des flux de retombées atmosphériques a montré une augmentation des quantités de déposition des éléments organiques durant l'hiver, induit par le chauffage urbain alors que les flux de métaux lourds sont apparus constants durant toute l'année. La caractérisation des eaux de ruissellements a montré que les processus de lessivage des polluants, tant organiques que minéraux, sont dépendants de la hauteur des précipitations et non de leurs caractéristiques (nombre, intensité, durée).

La comparaison de ces deux modes d'apport montre que la toiture (ardoise ou zinc) n'est pas une source émettrice d'hydrocarbures ; ces derniers proviennent principalement des apports atmosphériques. Par contre, la toiture en zinc apparaît comme une source relargant des éléments inorganiques tels le Ti et le Zn, les quantités de ces derniers dans les eaux de ruissellements étant respectivement 80 et 30 fois supérieures à celles contenues dans les apports atmosphériques. La toiture en ardoise, quant à elle, relargue du Cu, Pb et Ti avec des quantités comprises entre 30 et 40 fois supérieures dans les eaux de ruissellements part rapport aux retombées atmosphériques. Quelle que soit la toiture considérée, les eaux de ruissellements présentent un enrichissement, d'un facteur 9, en Ni et V par rapport aux apports atmosphériques, laissant penser à un dépôt important de ces deux éléments sur la surface des toits, probablement induit par les rejets de cheminées plutôt que par la corrosion des toitures.

III.2 Les ruissellements de chaussées

La surface des chaussées représente 23 % des surfaces du quartier du Marais et 2,4 % de la surface totale de la région Ile-de-France. Le ruissellement sur ce type de surface, qui possède un coefficient de ruissellement de 0,76 (Garnaud, 1999) constitue un mécanisme prioritaire d'introduction de micropolluants dans le réseau d'assainissement (Garnaud, 1999 ; Latimer *et al.*, 1990). Ce ruissellement peut être distingué suivant qu'il s'agisse du lessivage de temps de pluie ou du lavage de la voirie.

III.2.1 Le lessivage de temps de pluie

Il ne nous a pas été possible d'évaluer les flux de polluants transportés par le lessivage des chaussées lors des événements pluvieux. Cependant, afin de caractériser la pollution en hydrocarbures et métaux lourds associées aux ruissellements de chaussées, nous nous sommes appuyés sur le réseau de stations de relevage (SR) de l'agglomération parisienne. Ainsi, en collaboration avec Vincent Rocher du Cereve et la Direction de la Voirie et des Déplacement de la ville de Paris, des campagnes de prélèvements de sédiments ont été menées dans un grand nombre de SR. Sur tous les échantillons, les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et les métaux lourds (Cd, Cu, Fe, Pb et Zn) ont été dosés. Les objectifs sont, d'une part, d'évaluer les niveaux de contamination de ces ruissellements et, d'autre part, de déterminer, par l'étude des distributions, l'origine des contaminations. Les résultats obtenus durant cette collaboration sont présentés dans un article accepté pour publication dans la revue «Houille Blanche », placé en annexe 9.

Ainsi, les résultats montrent que les niveaux de pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, contenus dans les ruissellements de chaussées, respectivement estimés à 80 et 24 $\mu g.g^{-1}$ ms, sont comparables à ceux rapportés par la littérature de la même manière que les niveaux de pollution en métaux. Cependant, une diminution des teneurs en Pb, conséquence positive de la récente limitation (2000) de l'usage de plomb tetraethyl dans les carburants, et

une augmentation des teneurs en Cu, probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage ont été notées. L'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de SR a souligné la combinaison des apports d'origines diverses telles les apports biologiques (débris végétaux, etc.) et pétroliers (huiles lubrifiantes, carburants, etc.) pour les hydrocarbures aliphatiques et majoritairement pyrolytique (particules d'échappement) pour les composés aromatiques.

Ce travail ne nous a pas permis de comparer les apports des retombées atmosphériques aux ruissellements de chaussées par temps de pluie. Cependant, afin d'avoir une estimation des apports dus aux ruissellements par temps de pluie par rapport aux retombées atmosphériques, nous pouvons nous appuyer sur une étude antérieure faite sur le quartier du Marais par Garnaud (1999). Ce dernier a montré une augmentation des charges polluantes de Cd, Cu, Pb et Zn des eaux de ruissellements de temps de pluie de facteurs respectivement 5, 16, 14 et 28 par rapport aux retombées atmosphériques.

III.2.2 Le lavage de la voirie

Dans la plupart des grandes agglomérations urbaines, d'importants moyens humains et financiers sont employés pour le lavage de la voirie (rues, trottoirs, caniveaux). Cet effort consenti par les municipalités, est destiné à éviter l'encrassement des surfaces urbaines et à assurer des conditions sanitaires satisfaisantes. Il existe différentes méthodes de lavage : le balayage manuel, le lavage au jet sous pression et l'aspiration mécanique. Quelle que soit la méthode utilisée, le lavage de la voirie conduit à l'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement. Nous avons donc caractérisé la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux (métaux lourds et éléments majeurs) introduite dans le réseau lors du lavage de la voirie, au jet d'eau sous pression, afin de la comparer à celle des retombées atmosphériques.

Cette étude de la pollution en micropolluant associée aux eaux de lavage de la voirie a été menée en collaboration avec Vincent Rocher et le Service Technique de la Propreté de la ville de Paris. Ainsi, les eaux de ruissellements produites par le lavage des chaussées, dans deux quartiers de Paris (4ème et 13ème arrondissements), ont été collectées au printemps 2002, au niveau des avaloirs, en vue de l'estimation des flux d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et d'éléments minéraux (Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Ti, V et Zn) entrants dans le réseau. Ces flux ont ainsi pu être comparés aux flux de retombées atmosphériques mesurés sur le site de Paris, dans le 4ème arrondissement, de novembre 2001 à octobre 2002, afin d'évaluer leur contribution. Les résultats de ce travail sont regroupés dans un article en préparation en vue d'une publication dans « La Revue des Science de l'Eau » (Annexe 10).

Le Tableau 44 présente les flux quotidiens de polluants ($g.j^{-1}$) apportés par les eaux de lavages de la voirie et les retombées atmosphériques sur le quartier du Marais en 2002 ainsi que le rapport de ces valeurs. En effet, étant donné que les flux de polluants contenus dans les eaux de lavages sont exprimés en fonction des mètres linéaires de chaussées lavées et que ceux des retombées atmosphériques sont exprimés en fonction des surfaces de collectes c'est-à-dire par mètre carré, il ne nous était pas possible de comparer les deux flux. Nous avons donc extrapolé nos mesures à l'ensemble du quartier du Marais qui présente les caractéristiques suivantes : une surface totale de 42 ha comportant 10,5 km de chaussées.

Tableau 44. Flux quotidiens ($g.j^{-1}$) d'éléments inorganiques et de composés organiques introduits sur le quartier du Marais par les eaux de lavages de la voirie et par les retombées atmosphériques durant l'année 2002.

	Lavage de la voirie	Retombées atmosphériques	Rapport Lavage / Retombées
Ba	39,2	9,9	4,0
Ca	11499,2	1873,1	6,1
Cd	0,5	0,1	5,8
Co	0,4	0,4	0,9
Cr	1,5	1,0	1,5
Cu	40,1	15,3	2,6
K	4596,8	171,2	26,8
Mg	3226,1	247,8	13,0
Mn	13,0	6,6	2,0
Na	248,9	934,9	0,3
Ni	37,8	1,7	21,8
P	10,2	30,6	0,3
Pb	33,8	11,7	2,9
S	1317,1	838,8	1,6
Sb	8,5	1,0	8,2
Sr	3,5	6,8	0,5
Ti	1,3	3,1	0,4
V	27,3	1,2	23,7
Zn	79,8	54,8	1,5
HA totaux	5,4	0,2	34,4
HAP totaux	0,4	35,2	0,01

Ces résultats nous permettent de classer les éléments en 3 catégories suivant le rapport des flux mesurés dans les eaux de lavages et dans les retombées atmosphériques.

Le premier groupe, composé du Co, Na, P, Sr, et Ti présentent des flux inférieurs dans les eaux de lavages par rapport aux retombées atmosphériques avec, toutefois, des ordres de grandeur similaires. Pour ce groupe, les rapports entre les deux flux considérés sont compris entre 0,3 et 0,9.

De même, le second groupe (Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, S, Sb et Zn) présente des ordres de grandeur similaires entre les deux flux avec cette fois, un enrichissement des eaux de lavages par rapport aux dépôts atmosphériques. Les rapports sont compris entre 1,5 et 8,2 suivant les éléments.

Enfin, le dernier groupe, qui comprend le K, Mg, Ni et V, présente des quantités notablement supérieures dans les eaux de lavages avec des rapports compris entre 13 et 27.

Concernant les composés organiques, les hydrocarbures aliphatiques présentent des flux plus élevés dans les eaux de lavages par rapport aux retombées atmosphériques d'un facteur 34 alors que les hydrocarbures aromatiques y sont présents de façon négligeable. Dans ce dernier cas, le rapport entre les deux flux considérés est de 0,011.

Ainsi, bien que non négligeables, les retombées atmosphériques ne sont pas la voie d'introduction prépondérante en milieu urbain. Les ruissellement de toitures sont une voie majeur d'introduction pour certains éléments (Cu, Ni, Ti, V, Zn) et les ruissellements de toitures sont une vois majeur d'introduction pour tous les éléments.

IV CONCLUSION

L'Ile-de-France est une région urbanisée, avec une forte densité de population et d'activités industrielles. Néanmoins, l'étude de l'occupation du sol montre que l'anthropisation est concentrée sur une surface restreinte puisque seulement 20 % des surfaces de la région sont urbanisées, pourcentage n'atteignant plus que 4 % en considérant l'ensemble du bassin de la Seine. Malgré ce caractère globalement rural, l'estimation des flux annuels de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques a montré l'importance des quantités de déposition sur le bassin de la Seine. Par exemple, dans le cas du Cu, Mn, Pb et Zn, les flux de retombées atmosphériques sont apparus du même ordre de grandeur que les flux annuels de métaux particulaires dans la Seine à l'estuaire de l'ensemble du bassin, situé à Poses. C'est pourquoi, il est important d'évaluer l'impact de ce mode d'apport de polluants sur les agrosystèmes et le milieu urbain qui sont les deux principaux modes d'occupation des sols.

L'étude des flux de retombées atmosphériques et de leur conséquence sur les agrosystèmes a été réalisée sur deux types de cultures en prenant en compte différentes méthodes agricoles. Ainsi, des bilans d'entrée-sortie de Cd, Cu, Ni et Pb ont été réalisés sur des cultures de blé et de pois en prenant en considération trois modes de culture distincts : un mode productif pour de meilleurs rendements de récolte, un mode alliant la rentabilité de production et la limitation des impacts environnementaux et un mode biologique suivant la « charte française de l'agriculture biologique ». Quel que soit le mode, ou le type de culture, les retombées atmosphériques apparaissent comme le mode d'apport majoritaire du Cu, Ni et Pb sur l'horizon de culture avec des flux annuels de l'ordre de 5 à 50 fois supérieurs à ceux des intrants agricoles. Par contre, dans le cas du Cd, les engrais constituent les apports majoritaires (ou équivalents dans le cas de la culture biologique). Les bilans annuels montrent une accumulation de Pb et Ni, et dans une moindre mesure, du Cd dans l'horizon de culture alors que le Cu a plutôt tendance à s'appauvrir, principalement à cause de son assimilation par les cultures. Il apparaît donc que, sur ce type de milieu, les retombées atmosphériques soient un mode d'apport essentiel pour les oligo-éléments tel le Cu, mais néfaste pour les sols en considérant d'autres éléments tels le Ni ou le Pb.

Afin d'évaluer l'impact des retombées atmosphériques sur les zones urbaines, nous nous sommes focalisés sur un quartier résidentiel du 4ème arrondissement de Paris, le quartier du Marais. Les caractéristiques principales de cette zone sont un taux d'imperméabilisation de 90 % et une surface majoritairement occupée par les toitures (54 %) et les chaussées (23 %). Ainsi, nous avons comparé les flux de polluants apportés par les retombées atmosphériques aux flux apportés par le ruissellement sur ces deux types de surfaces. Le dépôt atmosphérique est apparu comme le mode d'introduction majoritaire de l'ensemble des éléments considérés sur les toitures (Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Sb, Sr). Néanmoins, des enrichissements de l'ordre de 6, 40, 30 et 80 respectivement pour le Cu, Pb, Ti et Zn sont apparus dans les ruissellements de toitures, dû à la corrosion des éléments constitutifs des toitures. De plus, un entraînement des aérosols issus des résidus de combustions, probablement du chauffage urbain, déposés sur les surfaces des toitures provoque un enrichissement en Ni et V d'un facteur 9 dans les eaux de ruissellements de toitures comparées aux retombées atmosphériques. La comparaison des flux de retombées atmosphériques et des flux des ruissellements de chaussées ne nous a pas permis d'évaluer l'importance des dépôts atmosphérique par rapport aux ruissellements de temps de pluies. La comparaison avec les quantités apportées par le lavage des chaussées a montré qu'hormis quelques éléments (Co, Na, P, Sr, et Ti), ce type de ruissellement introduisait de plus grandes quantités de polluants à l'échelle du bassin versant urbain du Marais que les retombées atmosphériques, avec un facteur compris entre 1,5 et 27.

CHAPITRE VII : CARACTERISATION DES PRINCIPALES SOURCES DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES

Trafic autoroutier - Communautés européennes, 1995-2003.

« La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier. »

- Antoine de Saint-Exupéry -

Dans les chapitres précédents, nous avons estimé les quantités de retombées atmosphériques d'éléments traces sur la région Ile-de-France en évaluant leurs impacts sur les zones agricoles et urbaines. Dans certains cas, cette étude quantitative a été complétée par une approche qualitative afin d'obtenir des informations sur l'origine des éléments étudiés. Concernant les composés organiques, les origines biologiques, pétrolières et pyrolytiques des différents apports ont pu être distinguées grâce à de nombreux composés et indices caractéristiques. Dans le cas des éléments métalliques, nous avons pu observer des quantités de déposition plus élevées près de Paris et sa proche banlieue, par rapport aux sites plus éloignés comme Versailles ou Coulommiers, nous indiquant une origine probablement anthropique de ces éléments. Néanmoins, aucune précision sur les différentes sources anthropiques impliquées n'a été possible du fait, d'une part, de leur multiplicité pour les mêmes éléments et, d'autre part, de l'absence d'éléments spécifiques pour chacune d'elles (Fontelle *et al.*, 2001 ; Pacyna et Pacyna, 2001). Afin de pallier ces problèmes, nous nous sommes orientés vers la caractérisation des émissions atmosphériques des principales sources de polluants inorganiques. Cependant, au vu du grand nombre de sources potentielles existantes, nous avons été contraints de nous focaliser sur celles qui avaient des flux d'émission prépondérants vers l'atmosphère telles les émissions provenant des procédés industriels, des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), des usines d'incinérations de boues de stations d'épuration (UISTEP), des centrales thermiques à charbon (CTC) et du trafic automobile (Trafic) (Chapitre II, paragraphe I.2.6). Or, dans le cas des procédés industriels, il ne nous a pas été possible d'obtenir des échantillons du fait d'une part, de leur grand nombre, et d'autre part, des difficultés administratives. Nous avons également prélevé des échantillons de sol (Terre), sur les sites qui nous le permettaient, afin de caractériser les apports terrigènes à proximité des sites de collecte des retombées atmosphériques. Les échantillons provenant des sources fixes sont constitués des cendres volantes capturées dans les filtres de dépoussiérage, en nous basant sur l'hypothèse (chapitre IV, paragraphe III.3) que les particules émises vers l'atmosphère et celles capturées dans les dépoussiéreurs étaient identiques en terme de distribution en éléments inorganiques. Les échantillons provenant du trafic automobile ont été obtenus par une filtration des aérosols dans des tunnels routiers et autoroutiers. Cette technique permet de diminuer les influences des autres apports par rapport au trafic (Weckwerth, 2001 ; Sternbeck *et al.*, 2002). Les échantillons de sol ont été prélevés en surface des terrains nus sur les sites de Versailles, Chatou et Coulommiers.

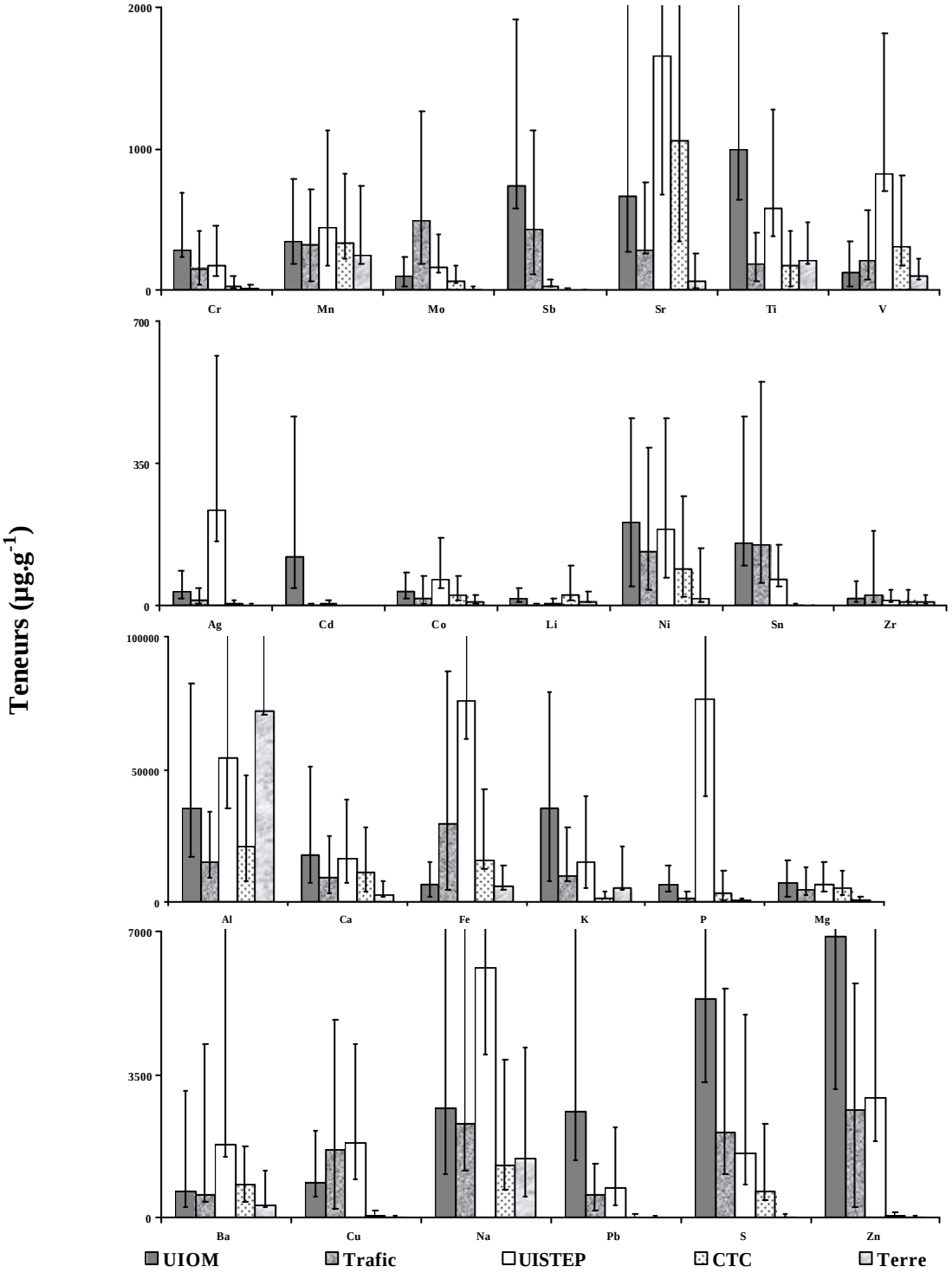
Nous avons tout d'abord étudié les teneurs métalliques dans chaque groupe d'échantillons afin d'identifier des éléments caractéristiques. Suite à cette première étape, nous avons effectué des couples d'éléments plus ou moins remarquables en calculant les rapports de leurs teneurs, ou encore ratios intermétalliques, afin de distinguer au mieux les différentes sources. La troisième étape de ce chapitre a consisté à combiner certains de ces ratios, en couple, en vue de la caractérisation de chacune des sources. L'ensemble de ces outils et méthodes a ensuite été appliqué aux données obtenues lors de la collecte des retombées atmosphériques afin d'identifier le ou les types de sources qui semblent principalement influencer les dépositions de la région.

I ETUDE DES TENEURS METALLIQUES DANS LES AEROSOLS URBAINS

Afin de caractériser les différentes sources par l'intermédiaire des teneurs métalliques contenues dans les aérosols émis, nous avons tout d'abord comparé directement leurs valeurs médianes. Ensuite, une avons effectué une analyse en composantes principales afin de savoir si une caractérisation fine de chacune des sources était possible.

I.1 Comparaison des teneurs des différentes sources

La comparaison directe des teneurs s'est effectuée par l'intermédiaire des valeurs médianes des teneurs obtenues pour chaque groupe d'échantillons avec représentation des premiers et derniers déciles (Figure 43). L'ensemble des résultats a été regroupé en annexe (Annexes 11 à 15).



UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = trafic automobile ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbon ; Terre = échantillons de sol.

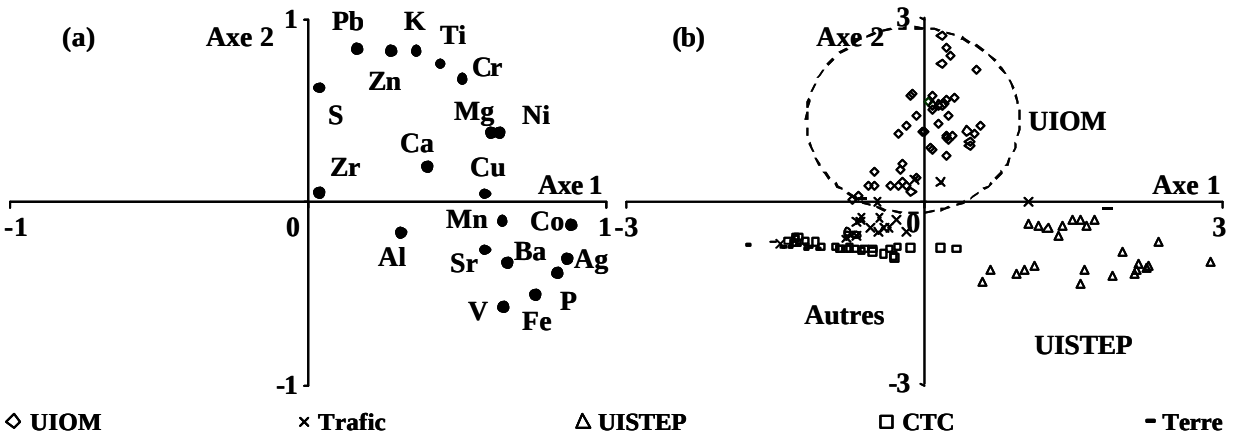
Figure 43. Teneurs métalliques médianes (µg.g^{-1}) des échantillons d'aérosols provenant des différentes sources avec représentation des premiers et derniers déciles.

Globalement, quelque soit l'élément métallique considéré, les ordres de grandeurs des teneurs des différents échantillons d'aérosols sont similaires, ne permettant pas une distinction claire d'éléments caractéristiques. Cependant, trois éléments se distinguent par rapport à ce comportement général : l'argent, le cadmium et le phosphore. Pour ces éléments, une source se distingue parmi les cinq étudiées. Ainsi, l'argent présente des quantités plus importantes dans les échantillons d'aérosols provenant des UISTEP. Dans ce cas, la médiane des teneurs est égale à 235 $\mu g.g^{-1}$ alors que celles des quatre autres sources sont comprises entre 1 et 35 $\mu g.g^{-1}$. De même, le phosphore présente des teneurs plus importantes dans les aérosols provenant des UISTEP (76 $mg.g^{-1}$) par rapport aux autres sources (de 560 à 6240 $\mu g.g^{-1}$). Le cadmium, quant à lui, semble permettre la distinction des échantillons provenant des UIOM (122 $\mu g.g^{-1}$) par rapport aux autres sources (de 0,3 à 6 $\mu g.g^{-1}$).

Néanmoins, quelque soit l'élément, il apparaît une forte dispersion des teneurs au sein de chaque groupe d'aérosols. Afin d'illustrer cette dispersion, nous avons présenté à côté de chacune des valeurs médianes les premiers et derniers déciles et nous en avons calculé le rapport. Ainsi, dans le cas des UIOM, ce rapport (d90/d10) est compris entre 2 et 28 pour l'ensemble des éléments métalliques. Pour les quatre autres sources, ce rapport est dans la gamme 1-33, 2-26, 1-13 et 2-69 respectivement pour les le trafic, les UISTEP, les CTC et les échantillons de sol. Ce résultat semble indiquer qu'une caractérisation directe des différentes sources par l'intermédiaire des éléments étudiés semble difficile. Il semble utile d'étudier les relations existantes entre les éléments provenant des mêmes sources.

I.2 Analyse en composantes principales des teneurs métalliques

Afin de rechercher les relations éventuelles entre les différents éléments présents dans les différents types d'aérosols urbains, nous avons effectué une analyse en composantes principales de l'ensemble des éléments étudiés en considérant toutes les sources urbaines. La Figure 44 présente (a) la projection des variables actives observations suivant les axes 1 et 2 et (b) la projection des observations, associées à ces variables, suivant les axes 1 et 2.



UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = trafic automobile ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbon ; Terre = échantillons de sol.

Figure 44. Projections de l'analyse en composantes principales (ACP) suivant les axes 1 et 2 (a) des variables actives et (b) des observations associées des teneurs métalliques des différents types d'aérosols urbains.

L'ensemble des valeurs de projection des variables et des observations sont placés en annexes de ce mémoire (respectivement Annexe 16 et 17). La projection des variables actives suivant les axes 1 et 2 (Figure 44a), expliquant respectivement 33 et 24 % de la variance, ne permet pas de confirmer les résultats obtenus lors de l'étude de teneurs métalliques. En effet,

les deux éléments remarqués précédemment (argent et phosphore) ne se distinguent pas, suivant les axes obtenus, par rapport aux autres éléments. Il est à noter que dans cette analyse statistique, le cadmium a été exclu du fait des nombreuses valeurs de teneurs inférieures aux limites de détection (Annexes 11 à 15) au sein des aérosols de sources urbaines. Concernant l'ensemble des éléments métalliques, bien que deux groupes se distinguent suivant les deux axes présentés, il n'apparaît aucun élément caractéristique, c'est-à-dire se distinguant des autres par rapport à l'un des axes étudiés.

L'étude des observations, projetées suivant les axes 1 et 2 (Figure 44b) permet leur regroupement suivant leur provenance. Ainsi, cette représentation ne fournit pas de moyen de caractérisation des différentes sources, elle permet seulement de voir que la distinction reste possible suivant les relations entre les différentes teneurs. Ainsi, un premier groupe, constitué des échantillons provenant des UISTEP, se distingue bien par rapport à un second groupe, constitué des échantillons provenant des UIOM. Les trois autres types d'aérosols (Trafic, CTC et Terre) sont regroupés ensembles et ne permettent pas une distinction claire des sources. Ces résultats, bien que ponctuels et non généralisables, montrent que les différents types d'échantillons d'aérosols urbains (UISTEP et UIOM) présentent des teneurs en éléments métalliques statistiquement dissociables. Ainsi, la caractérisation des différentes sources d'aérosols urbains semble possible à partir des relations existantes entre leurs teneurs métalliques, ce qui est une indication utile pour notre démarche de détermination d'outils d'identification.

I.3 Conclusion

L'étude des teneurs en éléments métalliques des échantillons d'aérosols a montré l'absence d'élément caractéristique d'une seule source. Toutefois, trois éléments semblent permettre la distinction de deux types d'aérosols, l'argent et le phosphore pour les aérosols provenant des usines d'incinération de boues de stations d'épuration et le cadmium pour les usine d'incinération d'ordures ménagères. Cependant, il existe une grande dispersion des teneurs au sein de chaque groupe d'aérosols rendant la caractérisation des différentes sources urbaines difficile par cette seule étude. L'ACP nous a permis de constater que deux types d'aérosols, issus des usines d'incinération d'ordures ménagères et des usines d'incinération de boues de stations d'épuration, présentaient des teneurs métalliques statistiquement différenciables. Ces résultats nous conduisent donc à chercher si des ratios intermétalliques permettraient de distinguer plus clairement les différents types d'aérosols urbains.

II RATIOS INTERMETALLIQUES CARACTERISTIQUES

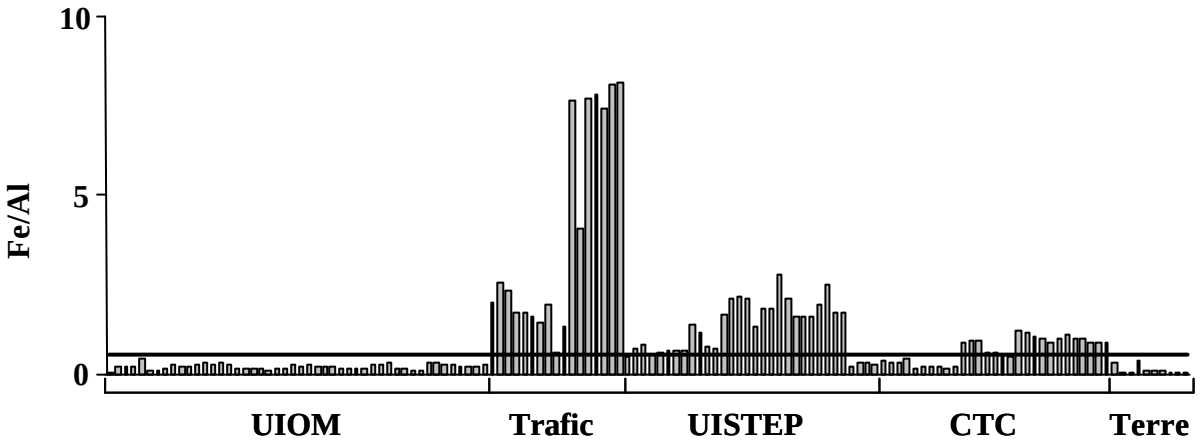
Comme nous l'avons vu au Chapitre V, bien que la détermination de l'origine des apports atmosphériques ne soit pas une tâche aisée, du fait principalement des phénomènes de mélange lors de transport atmosphériques, l'application des ratios caractéristiques déterminés par la littérature (Fe/Al, Cu/Sb et K/Na) nous a permis de constater un enrichissement en Fe et en K des particules atmosphériques, probablement d'origine anthropique, avec un impact marqué des sources automobiles. Néanmoins, il apparaît nécessaire de développer d'autres outils dans le but d'affiner l'identification des principales sources de contamination atmosphérique. Ainsi, grâce aux éléments remarquables relevés lors de l'étude des teneurs métalliques, comme par exemple l'argent, le cadmium et le phosphore, nous allons définir de nouveaux ratios intermétalliques afin de tenter d'identifier l'origine des aérosols urbains. Au préalable à cette étude, il semble intéressant de comparer les valeurs de ratios de la littérature (Chapitre II, paragraphe II) avec les teneurs métalliques de nos échantillons afin de vérifier leurs éventuelles similitudes.

II.1 Ratios intermétalliques décrits dans la littérature

Les trois ratios définis par la littérature (Chapitre II, paragraphe II.3) sont le ratio Fe/Al, qui permet la distinction entre les origines terrigènes et anthropiques, le ratio K/Na, qui permet la distinction des provenances marines et le ratio Cu/Sb qui caractérise le trafic automobile.

II.1.1 Ratio Fe/Al

La Figure 45 présente le ratio Fe/Al pour l'ensemble des résultats d'analyses des échantillons provenant des différentes sources considérées. Sur cette figure, la valeur moyenne du ratio caractérisant les apports terrigènes (0,52 ± 0,11) a également été représentée. Cette valeur moyenne a été obtenue à partir des valeurs déterminées dans différents travaux (Chapitre II, paragraphe II.3)



UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = trafic automobile ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbons ; Terre = échantillons de sol.

Figure 45. Valeurs du ratio Fe/Al en fonction des types d'échantillons considérés avec représentation par une droite du ratio caractéristique moyen obtenu pour les échantillons d'origine terrigène (0,52 ± 0,11) (Chapitre II, paragraphe II.3).

Les valeurs de ratios Fe/Al obtenus pour les trois types de sol considérés (provenant de Versailles, Chatou et Coulommiers), comprises entre 0,06 et 0,37, sont plus faibles que celles de la littérature. De plus, ces valeurs montrent une grande variabilité, atteignant un facteur 10, des teneurs en Al et Fe dans les différents échantillons de sol, indiquant l'hétérogénéité des teneurs de ces deux éléments dans les horizons de surface de la région parisienne. Le résultat remarquable concerne les échantillons provenant des centrales thermiques à charbon, et dans une moindre mesure, des usines d'incinération d'ordures ménagères. En effet, ces deux types de sources produisent des aérosols contenant un rapport Fe/Al proche de celui des apports terrigènes de la littérature (0,52 ± 0,11). Les valeurs médianes calculées pour ces deux types d'aérosols sont respectivement égales à 0,85 (n=29) et 0,21 (n=48) pour les CTC et les UIOM.

Malgré l'hétérogénéité des résultats au sein des mêmes types d'échantillons, une distinction peut être faite pour quelques origines considérées. En effet, pour les aérosols provenant des usines d'incinération de boues de stations d'épuration et du trafic automobile, les valeurs de ratios Fe/Al sont supérieures à 1, atteignant 8 dans le cas du trafic automobile. Ce dernier résultat confirme nos hypothèses antérieures sur la présence de sources anthropiques de Fe avec une signature Fe/Al supérieure à l'unité (Chapitre V, paragraphe I.1).

II.1.2 Ratio K/Na

Le Tableau 45 présente les valeurs statistiques du ratio K/Na pour l'ensemble des échantillons d'aérosols collectés ainsi que les valeurs obtenues dans la littérature (Chapitre II, paragraphe II.3).

Les résultats obtenus pour le ratio K/Na sont généralement en accord avec la littérature à l'exception des valeurs obtenues pour les échantillons de sol. Dans ce cas, nos valeurs sont supérieures à celles de la littérature (Wedepohl, 1995) d'un facteur 4 à 12. Néanmoins, quelle que soit la source considérée, aucune distinction n'est possible à partir de ce ratio du fait de sa grande variabilité et du chevauchement de ses valeurs pour les principales sources urbaines d'aérosols.

Tableau 45. Paramètres statistiques du ratio K/Na obtenus pour chaque groupe d'échantillon provenant des différentes sources comparées aux valeurs de la littérature.

	UIOM	Trafic	UISTEP	CTC	Terre
n	48	17	32	23	10
médiane	13,6	2,3	2,2	0,9	7,8
d10	3,7	1,0	0,9	0,4	4,2
d90	22,1	6,8	5,8	3,3	12,2
Littérature	1,2-1,7	1,1-4,4	-	0,11-0,56	0,9

Pour les sources : UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = trafic automobile ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbon ; Terre = échantillons de sol. **Pour les valeurs statistiques** : n = nombre d'échantillons ; D10 = 1er décile ; d90 = 9ème décile. Les valeurs de la littérature sont décrites en détail au Chapitre II, paragraphe II.3.

II.1.3 Ratio Cu/Sb

Le Tableau 46 présente les valeurs statistiques du ratio Cu/Sb pour l'ensemble des échantillons d'aérosols collectés. Dans ce tableau, les valeurs obtenues dans la littérature ont également été représentées (Chapitre II, paragraphe II.3).

Tableau 46. Valeurs statistiques du ratio Cu/Sb en fonction des types d'échantillons considérés comparées à la littérature.

	UIOM	Trafic	UISTEP	CTC	Terre
n	48	17	32	8	9
médiane	1,1	4,4	58,2	8,4	2,4
d10	0,9	3,8	39,5	3,2	0,8
d90	2,8	5,7	98,1	16,0	3,4
Littérature	0,9-1,7*	3,8-8,6	-	-	83-125

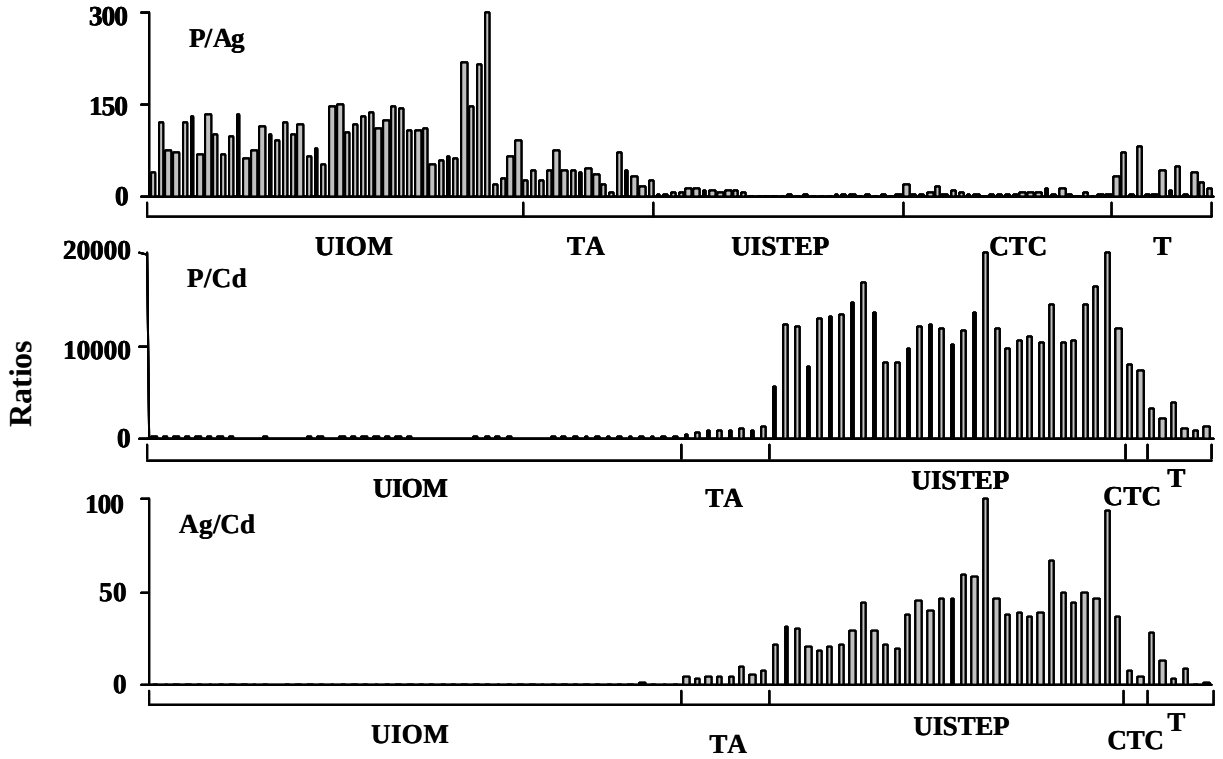
Pour les sources : UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = trafic automobile ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbon ; Terre = échantillons de sol. **Pour les valeurs statistiques** : n = nombre d'échantillons ; D10 = 1er décile ; d90 = 9ème décile. Les valeurs de la littérature sont décrites en détail au Chapitre II, Paragraphe II.3. *Valeurs obtenues par Sternbeck *et al* (2002).

Les résultats obtenus montrent que, dans le cas des UIOM et du trafic automobile, nos résultats sont cohérents avec les résultats antérieurs. Cette cohérence semble indiquer une possibilité d'identification de ces sources par ce ratio. Cependant, il faut rappeler que cette tentative n'a pas apporté les résultats escomptés lors de l'utilisation de ce ratio avec les données de retombées atmosphériques (Chapitre V, paragraphe IV.3). Les résultats obtenus pour les éléments constitutifs des sols que nous avons analysés se distinguent une fois de plus par rapport à la littérature. En effet, nos échantillons présentent une valeur médiane de 2,4 et se confondent avec les échantillons d'origine anthropique alors que les valeurs publiées pour le ratio Cu/Sb sont une à deux décades supérieures (Chapitre II, paragraphe IV.3). Les échantillons provenant des UISTEP présentent une valeur médiane du ratio Cu/Sb de 58, avec

80 % des valeurs comprises entre 40 et 100. Il semble donc que la grande variabilité des rapports Cu/Sb calculés pour les retombées atmosphériques des sites de Versailles et de Coulommiers (Chapitre V, paragraphe IV.3) pourrait indiquer des retombées atmosphériques d'aérosols issus d'UISTEP plutôt qu'à des apports terrigènes.

II.2 Ratios intermétalliques proposés dans ce travail

L'étude des teneurs métalliques effectuée précédemment a permis de distinguer trois éléments (argent, cadmium et phosphore) qui présentent des ordres de grandeurs remarquables suivant l'origine des aérosols. De plus, l'analyse en composantes principales a montré que les éléments provenant des mêmes sources étaient mathématiquement liés entre eux en fonction des teneurs métalliques. Ainsi, il semble intéressant de calculer des rapports intermétalliques (ratios), d'une part, entre les trois éléments remarquables et d'autre part, entre l'ensemble des éléments étudiés afin de caractériser chacune des sources considérées. La Figure 46 présente les différents ratios obtenus entre les teneurs en argent, cadmium et phosphore contenus dans les différents types d'aérosols.

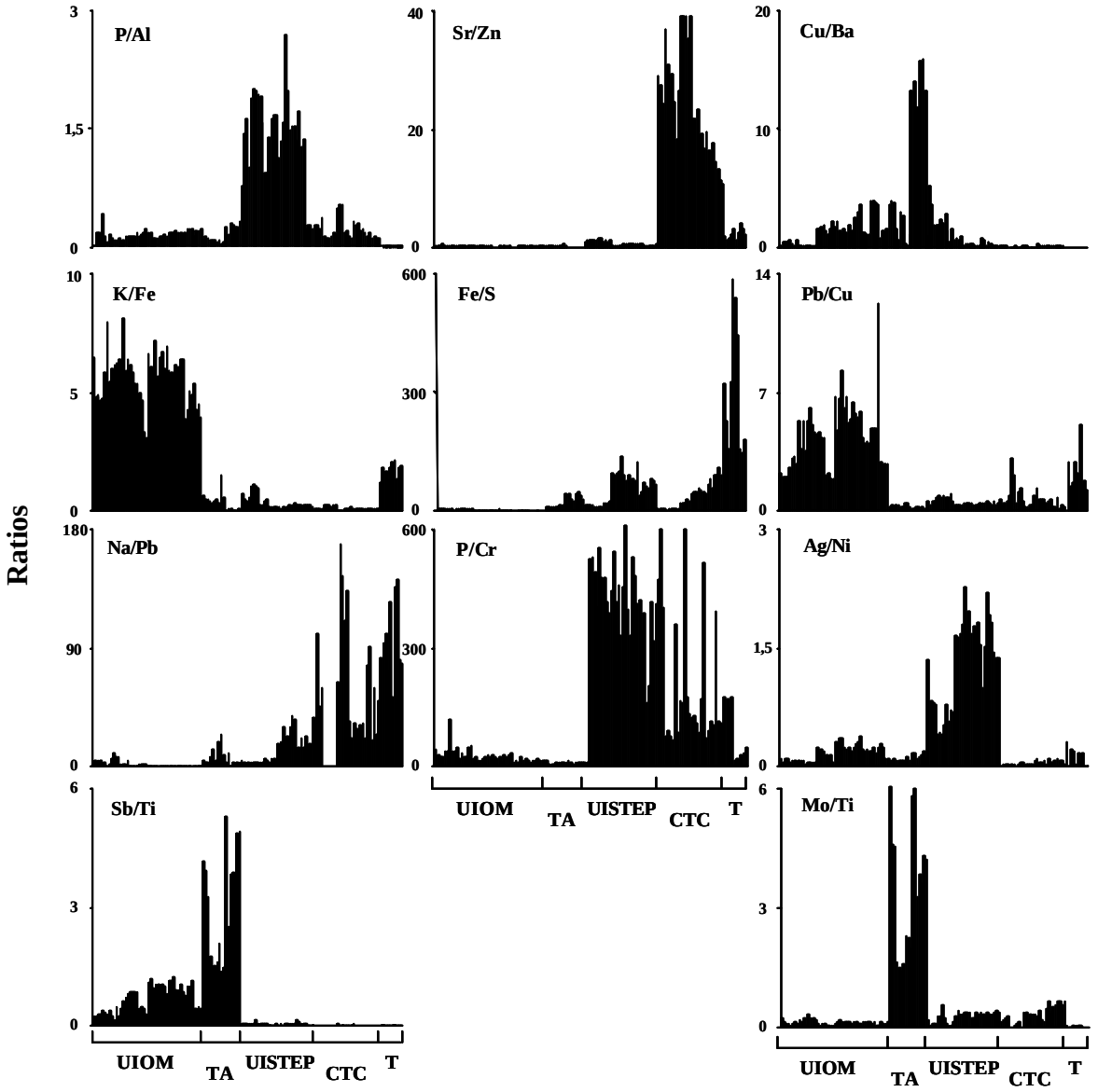


Pour les sources : usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), trafic automobile (TA), usines d'incinération de boues de stations d'épuration (UISTEP), centrales thermiques à charbon (CTC) et sol (T).

Figure 46. Valeurs des différents ratios intermétalliques déterminés à partir des teneurs en argent, cadmium et phosphore des échantillons provenant des différents types d'aérosols.

Le premier ratio défini par le rapport entre les teneurs en phosphore et en argent ne semble pas permettre de distinguer les aérosols provenant des émissions des UISTEP malgré les fortes teneurs de ces deux éléments dans ce type d'échantillons. En effet, l'hétérogénéité des valeurs au sein de chaque type de source engendre un chevauchement des valeurs des ratios pour l'ensemble des sources considérées. Les valeurs des premiers-derniers déciles des ratios obtenus pour chaque type d'aérosols sont respectivement égales à 58-146, 19-57, 2-11, 2-13 et 3-66 pour les UIOM, le trafic automobile, les UISTEP, les CTC et les échantillons de sol. Contrairement à nos attentes, ce premier ratio n'apparaît pas comme un bon outils

caractéristiques des sources d'aérosols urbains. Les deux autres ratios, définis par les rapports du phosphore sur le cadmium et de l'argent sur le cadmium, sont en revanche plus caractéristiques des aérosols provenant des émissions des UIOM du fait des fortes teneurs en cadmium dans leurs aérosols. Ainsi, pour les émissions des UIOM, les deux rapports sont relativement faibles avec des valeurs de premiers-derniers déciles respectivement de 14-88 et 0,1-0,4. Les valeurs des déciles inférieurs de l'ensemble des autres sources sont dans les deux cas plus élevées, égales respectivement à 783 et 4 pour les rapports P/Cd et Ag/Cd, permettant d'avoir nos premiers ratios caractéristiques des UIOM. La Figure 47 présente d'autres ratios calculés à partir des teneurs en éléments inorganiques des échantillons provenant des différentes sources sans que ces dernières soient apparues comme caractéristiques.



Pour les sources : usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), trafic automobile (TA), usines d'incinération de boues de stations d'épuration (UISTEP), centrales thermiques à charbon (CTC) et sol (T).

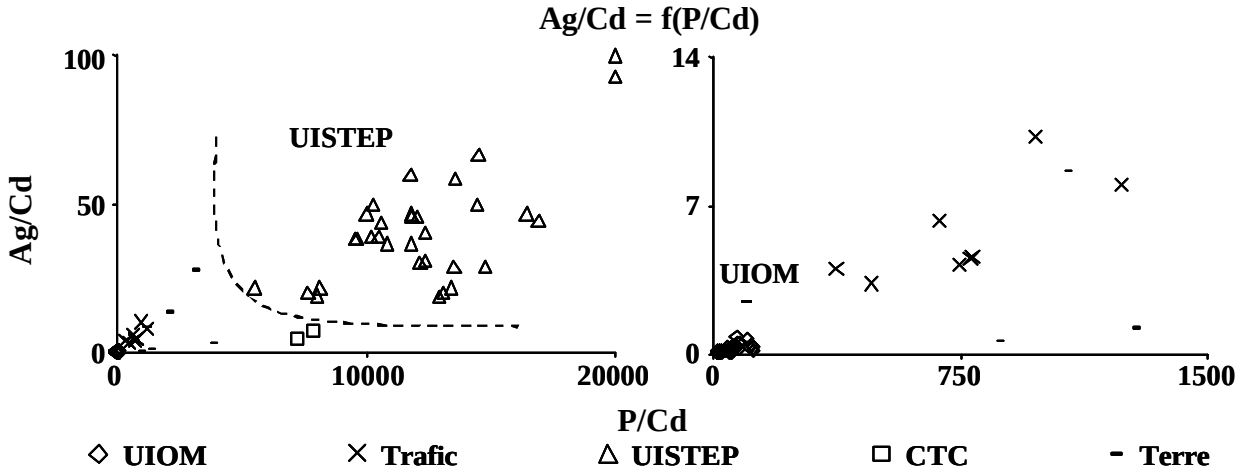
Figure 47. Valeurs des différents ratios intermétalliques déterminés à partir des teneurs en éléments inorganiques des échantillons provenant des différents types d'aérosols.

Ces nouveaux ratios intermétalliques permettent de distinguer les différentes sources d'aérosols urbains. Ainsi, les ratios Sb/Ti et Mo/Ti avec des valeurs respectivement supérieures à 1 et 1,5 permettent de distinguer les apports dus au trafic automobile (TA). Les UISTEP

peuvent être différenciées par des ratios Ag/Ni supérieurs à 1 ou P/Al supérieurs à 3. Les ratios Pb/Cu supérieurs à 2 et K/Fe supérieurs à 3 permettent la discrimination des UIOM alors que les CTC possèdent des valeurs de ratio Sr/Zn supérieures à 10. Les éléments terrigènes, quant à eux, peuvent être séparés avec le ratio Fe/S pour des valeurs supérieures à 150. L'utilisation de ces ratios devrait permettre de distinguer ces différentes sources de façon précise. Malheureusement, plusieurs sources possèdent parfois des ratios similaires. Ainsi, les ratios Sb/Ti et Cu/Ba peuvent engendrer des confusions entre le trafic automobile et les UIOM, de même que Ag/Ni entre les UISTEP et les UIOM. Les éléments terrigènes gênent dans l'identification des apports des UIOM lors de l'utilisation des ratios Pb/Cu et K/Fe. C'est pour cette raison que la combinaison de ces ratios caractéristiques semble nécessaire afin de permettre une diminution de ces interférences.

II.3 Combinaisons des ratios intermétalliques

Des ratios caractéristiques de différentes sources ont été combinées, formant des doubles ratios afin de diminuer l'influence des sources dites interférentes et permettre une meilleure distinction des différentes provenances d'aérosols urbains. Ainsi, en combinant les ratios, déterminés soit par la littérature soit durant ce travail, qui ne possèdent pas les mêmes sources interférentes, une ou plusieurs sources se distinguent sur ces représentations. Nous avons tout d'abord projeté les résultats obtenus entre les deux ratios déterminés précédemment, obtenus à partir des trois éléments caractéristiques (Ag, Cd, P) avant de nous intéresser à d'autres doubles ratios caractéristiques. La Figure 48 présente la projection du ratio Ag/Cd en fonction du P/Cd à deux échelles différentes pour les différents types d'aérosols urbains.



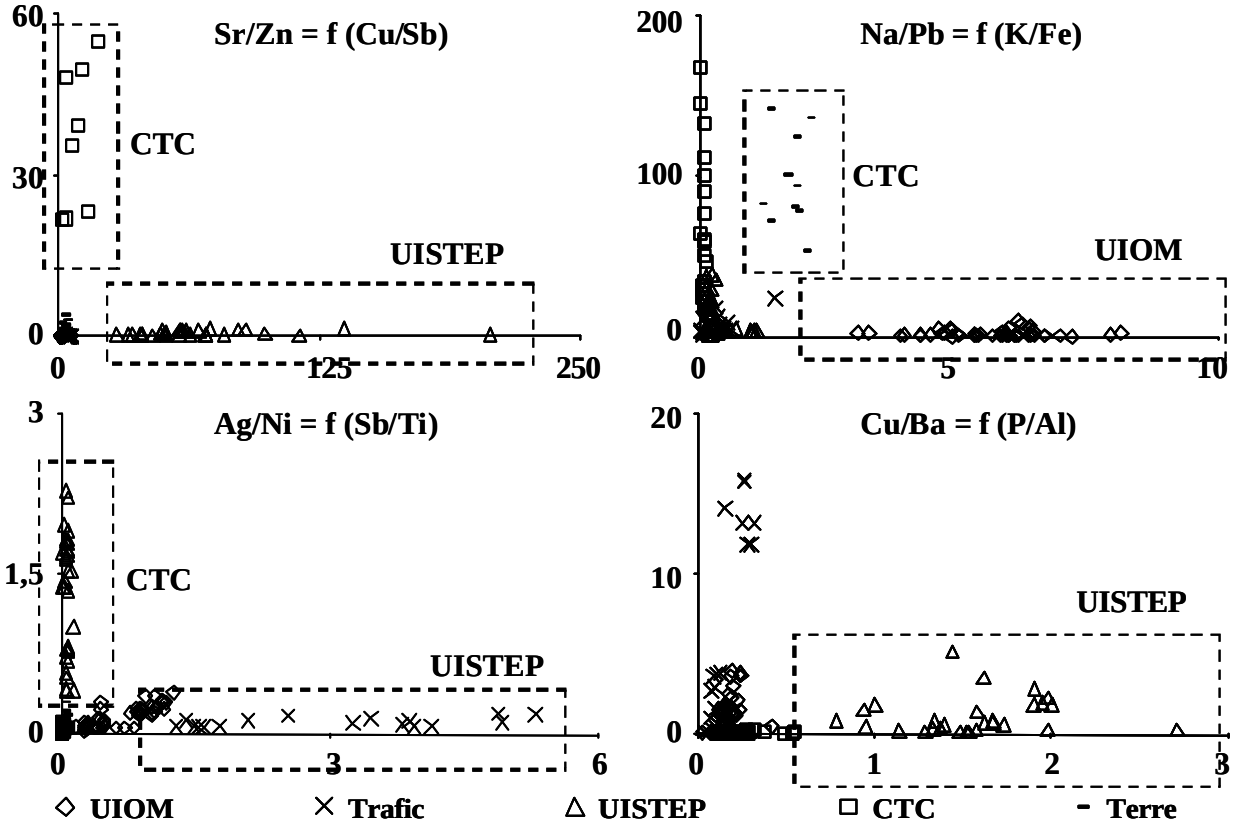
Pour les sources : usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), trafic automobile (Trafic), usines d'incinération de boues de stations d'épuration (UISTEP), centrales thermiques à charbon (CTC) et sol (Terre).

Figure 48. Projection des résultats du ratio Ag/Cd en fonction de P/Cd à deux échelles différentes pour les différents types d'aérosols.

Cette représentation permet la distinction de deux origines d'aérosols en fonction des ordres de grandeurs des ratios considérés. En premier lieu, les aérosols provenant des UISTEP se distinguent et présentent des valeurs de ratio P/Cd élevé. Les valeurs des premiers et derniers déciles de ce ratio, obtenus pour ce types d'aérosols, sont égales respectivement à 8300 et 16200. De même, le second ratio, Ag/Cd, présente également des valeurs élevées, avec les premiers et derniers déciles égaux respectivement à 20 et 60. Cette zone ainsi définie permet de distinguer les aérosols provenant des UISTEP des autres sources. Cependant, les échantillons provenant des CTC présentent des valeurs de ratios similaires, compris respectivement entre 7200-7900 et 5-8 pour P/Cd et Ag/Cd.

A une seconde échelle, ce sont les aérosols provenant des UIOM qui se distinguent suivant ce double ratio. Inversement aux aérosols des UISTEP, les aérosols des UIOM présentent des valeurs des ratios considérés faibles. Les premiers-derniers déciles des ratios pour ce type d'aérosols sont de 14-88 et 0,12-0,43 respectivement pour P/Cd et Ag/Cd permettant de distinguer cette origine.

D'autres projections peuvent également donner lieu à une caractérisation des différentes sources considérées. Deux types d'approches peuvent être envisagés en considérant les doubles ratios, une détermination directe des origines ou une détermination par étape. La Figure 49 présente la projection de plusieurs ratios, les uns par rapport aux autres distinguant différentes origines.



Pour les sources : usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), trafic automobile (Trafic), usines d'incinération de boues de stations d'épuration (UISTEP), centrales thermiques à charbon (CTC) et sol (Terre).

Figure 49. Valeurs de différents doubles ratios en fonction du type d'aérosols.

Premièrement la détermination directe de l'origine des éléments nécessite des ratios tels Sr/Zn en fonction de Cu/Sb. De cette façon, il semble possible de distinguer les éléments émis par la combustion dans les UISTEP de ceux provenant des CTC. En effet, considérant uniquement le ratio Cu/Sb, les valeurs obtenues pour les échantillons des UISTEP sont comprises entre 28 et 207 et celles des CTC entre 2 et 20. La distinction entre ces deux provenances n'est pas représentative du fait de la faible différence entre ces deux intervalles. La combinaison avec le ratio Sr/Zn augmente cette distinction grâce à ce deuxième axe. Dans ce cas, les deux types d'échantillons ont des valeurs de ratio Sr/Zn comprises respectivement entre 0,2 et 1,4 et entre 22 et 55. De la même manière, le double ratio Na/Pb en fonction de K/Fe permet la distinction des apports dus aux UIOM, et dans une moindre mesure des apports terrigènes par rapport aux autres sources. En effet, les éléments provenant des UIOM se retrouvent tous dans une zone formée par des valeurs de K/Fe comprises entre 3 et 8 et par des

valeurs de Na/Pb inférieures à 10. Tous les autres échantillons ont des valeurs de ratio à l'extérieur de cette zone.

La seconde approche est l'utilisation des doubles ratios comme étape intermédiaire dans la détermination de l'origine des éléments. Cette seconde méthode permet ainsi de distinguer des groupes de sources. Par exemple le ratio Ag/Ni en fonction de Sb/Ti est un moyen de distinguer les apports automobiles des apports des UISTEP, sans toutefois permettre la distinction de l'une ou l'autre de ces sources avec les apports des UIOM ou terrigènes. Un autre double ratio, Cu/Ba en fonction de P/Al peut également être cité en exemple pour la distinction des apports des UISTEP et du trafic automobile. Dans ce cas, les apports automobiles sont principalement situés à proximité de l'axe des ordonnées alors que les échantillons des UISTEP sont situés le long de l'axe des abscisses. Il est bien évident que ces combinaisons ne sont pas exhaustives, d'autres doubles ratios peuvent être proposés comme par exemple le Pb/Cu en fonction de Ti/V, permettant la distinction des apports des UIOM.

II.4 Conclusion

L'exploitation des teneurs de métaux présents dans les aérosols provenant de différentes sources urbaines a permis d'identifier quelques éléments caractéristiques de certaines d'entre elles. Ainsi, l'argent et le phosphore sont présents en grande quantité dans les aérosols provenant des usines d'incinération de boues de stations d'épuration et le cadmium est présent en grande quantité dans les aérosols provenant des usines d'incinération d'ordures ménagères. Ces éléments ont ensuite été combinés, permettant l'obtention de ratios caractéristiques de chaque source.Les usines d'incinération d'ordures ménagères sont caractérisées par des ratios tels Sb/Ti, Pb/Cu ou encore K/Fe, le trafic automobile par Cu/Ba et Mo/Ti, les centrales thermiques à charbon par Sr/Zn, les usines d'incinérations de boues de stations d'épuration par des ratios comme P/Cd, Ag/Cd et P/Al et enfin les éléments constitutifs du sol pas Fe/S. Néanmoins, cette approche a montré ses limites du fait d'une part, de la présence de valeurs communes à différentes sources pour un même ratio et d'autre part, des résultats peu concluants obtenus lors de l'application de ratios simples aux données de retombées atmosphériques (Chapitre V, paragraphe IV). C'est pourquoi il a semblé judicieux de sélectionner des combinaisons de ratios intermétalliques, sous forme de doubles ratios, en vue de l'identification de l'origine des particules de retombées atmosphériques. De ce fait, des combinaisons telles Ag/Cd en fonction de P/Cd, Sr/Zn en fonction du Cu/Sb ou Na/Pb en fonction du K/Fe définissent des doubles ratios capables de distinguer les aérosols provenant des centrales thermiques à charbon, des usines d'incinérations, quelles qu'elles soient et des échantillons de sol. Ces outils peuvent ainsi être appliqués aux données de retombées atmosphérique afin d'identifier leurs origines dans la région parisienne.

III PRINCIPALES SOURCES D'EMISSION METALLIQUES

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre V, l'application de ratios intermétalliques simples aux flux de retombées atmosphériques n'a pas fait ressortir de conclusion claire quant à l'origine des particules. Cependant, nous avons noté des enrichissement des aérosols recueillis en Fe et de K dus aux rejets anthropiques, grâce aux ratios Fe/Al et K/Na, et une influence du trafic automobile en zone urbaine grâce au ratio Cu/Sb. Néanmoins, des doutes persistent du fait, d'une part, de l'absence d'information quant à l'origine des enrichissements du Fe et du K et, d'autre part, de la grande variabilité des valeurs du ratio Cu/Sb dans les zones semi-urbaines. Nous avons donc appliqué les outils combinatoires que sont les doubles ratios aux flux de retombées atmosphériques hebdomadaires (dans la fraction acido-soluble des particules hormis Al, Fe et Si qui sont quantifiés dans la fraction totale), collectées à Versailles, Créteil et

Coulommiers afin d'affiner la recherche des origines des éléments inorganiques. Nous avons privilégié les données obtenues lors des collectes hebdomadaires par rapport aux collectes mensuelles afin de diminuer l'effet des mélanges s'effectuant au sein des flacons de collecte durant les périodes de collecte mensuelles. Cependant, concernant certains rapports intermétalliques, il semble nécessaire de prendre des précautions quant à l'interprétation des résultats. En effet, dans le cas de certains éléments comme le cadmium, l'antimoine, l'étain ou le zirconium par exemple, des problèmes de quantifications sont apparus. En effet ces éléments présentent de faibles concentrations dans les échantillons de retombées atmosphériques, proches ou inférieurs aux limites de détection analytique. La Figure 50 présente la répartition des flux de retombées atmosphériques obtenue suivant les valeurs du ratio Ag/Cd en fonction du ratios P/Cd sur chacun des trois sites de collecte avec représentation des zones caractéristiques de ce doubles ratios : Les UISTEP et les UIOM suivant l'ordre de grandeur.

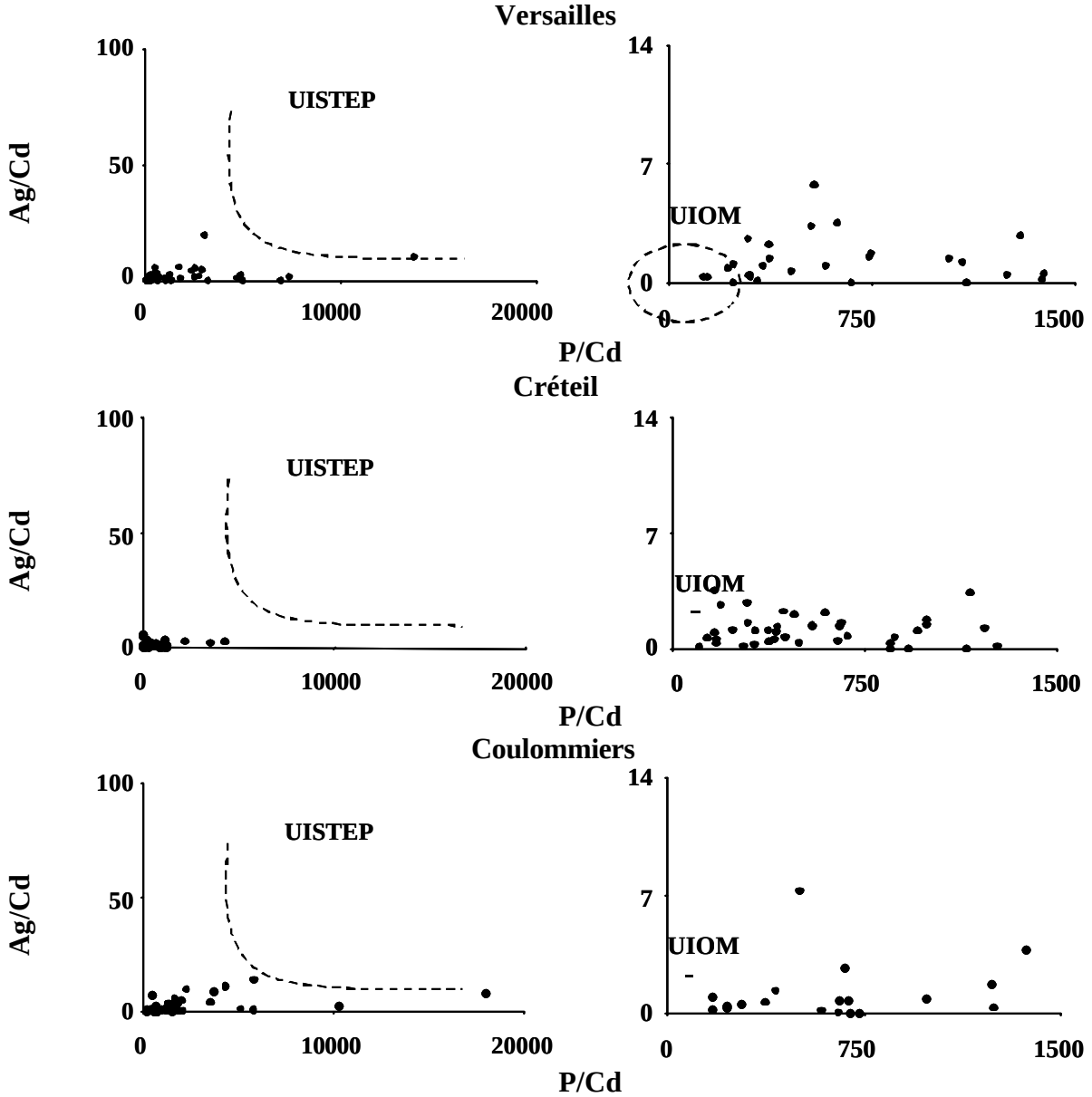


Figure 50. Répartition des données de retombées atmosphériques obtenues pour les ratios Ag/Cd en fonction du P/Cd à Versailles, Créteil et Coulommiers.

Quel que soit le site d'étude, les résultats ne semblent pas permettre une identification des principales sources des aérosols récoltés dans les retombées atmosphériques. En effet, les valeurs des premiers-derniers déciles des ratios obtenus, comprises entre 270-7170, 172-1203 et 311-8988 pour P/Cd et entre 0,1-5,1, 0,2-2,7 et 0,1-7,9 pour Ag/Cd respectivement à Versailles Créteil et Coulommiers montrent qu'aucune des deux sources caractérisées par ce double ratio (UISTEP et UIOM) n'apparaît comme avoir une influence prépondérante sur les flux de retombées atmosphériques. La majorité des points obtenus apparaissent en dehors des zones caractéristiques. Ce premier outil ne permet donc pas une identification des sources prépondérantes des retombées atmosphériques de la région parisienne. De même, la Figure 51 présente la répartition des flux de retombées atmosphériques obtenue suivant les valeurs des ratios Sr/Zn et Na/Pb en fonction respectivement des ratios Cu/Sb et K/Fe, sur chacun des trois sites de collecte avec représentation des zones caractéristiques de chacun de ces doubles ratios.

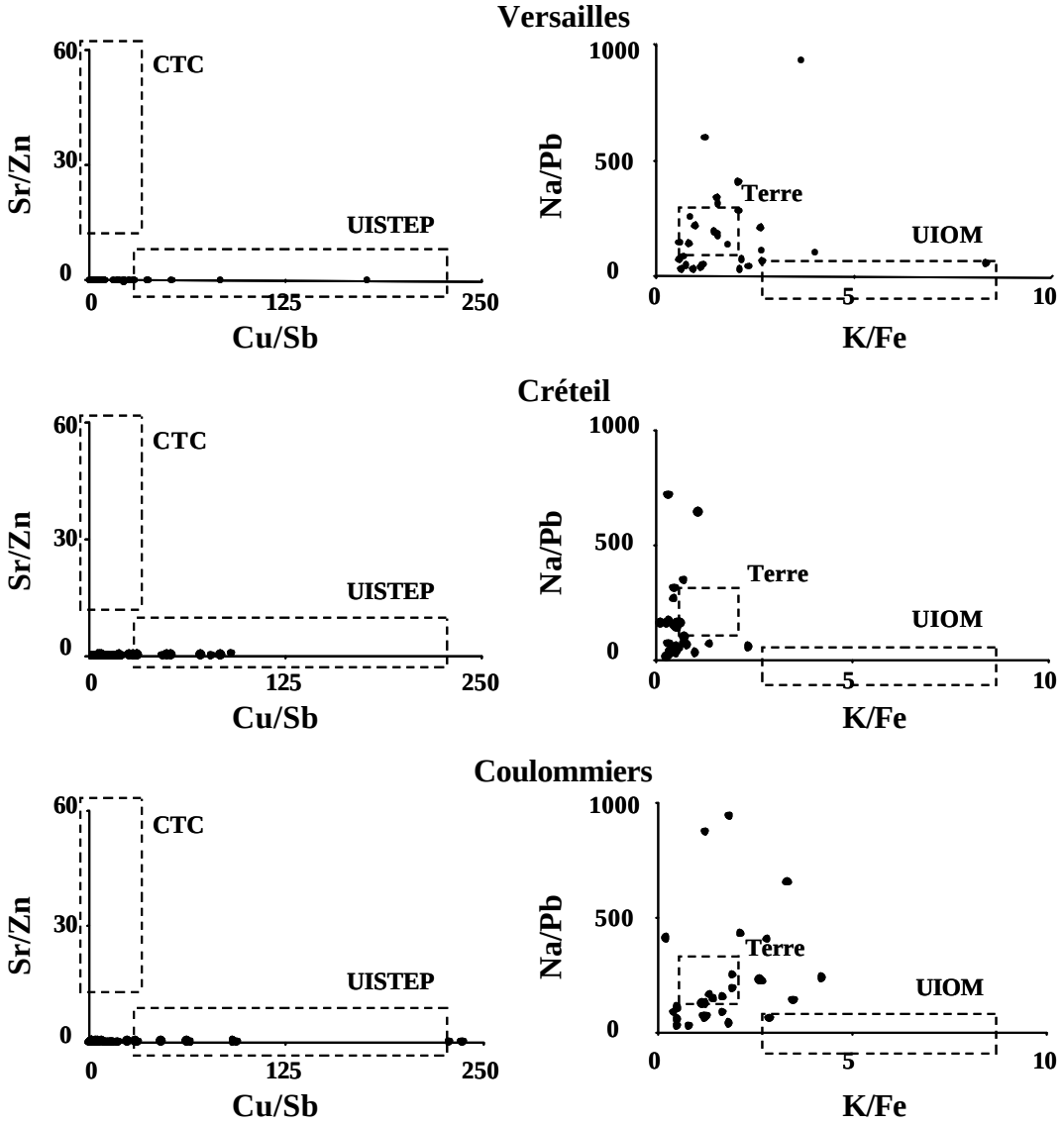


Figure 51. Répartition des données de retombées atmosphériques obtenues pour les ratio Sr/Zn en fonction du Cu/Sb et du Na/Pb en fonction de K/Fe à Versailles, Créteil et Coulommiers.

En considérant le couple Sr/Zn en fonction de Cu/Sb, destiné à distinguer les aérosols émis par les usines d'incinération de boues de stations d'épuration et ceux émis par les centrales thermiques à charbon, aucune source n'apparaît clairement, quel que soit le site considéré. Le ratio Sr/Zn présente toujours des valeurs inférieures à l'unité, montrant un

enrichissement en Zn provenant probablement d'une ou plusieurs sources urbaines. Le ratio Cu/Sb présente des valeurs fortes, laissant supposer un enrichissement probable en Cu.

Le second double ratio, utilisant Na/Pb en fonction du K/Fe, est destiné à distinguer les aérosols émis par les usines d'incinération d'ordures ménagères de ceux d'origine terrigène. De même que précédemment, quel que soit le site de collecte considéré, il apparaît des enrichissements en Na et en K, qui ne permettent pas la discrimination d'une ou plusieurs sources urbaines. Ces résultats montrent que les doubles ratios, au même titre que les ratios simples, ne permettent pas une identification claire des origines des métaux provenant des retombées atmosphériques, probablement du fait d'une part, du brassage atmosphérique des aérosols entre leur émissions et leur dépositions et d'autre part, du fait de la non prise en compte d'autres sources atmosphériques de particules comme par exemple le chauffage individuel, les émissions dues à la combustion de fioul ou encore les émissions industrielles.

IV CONCLUSION

L'objectif principal de ce chapitre résidait dans la caractérisation des différentes sources d'aérosols atmosphériques urbains et la recherche d'outils d'aide à la détermination de l'origine principale des aérosols constituant les retombées atmosphériques. Pour atteindre ces objectifs, nous nous sommes focalisés sur cinq types de sources (usines d'incinération d'ordures ménagères et de boues de stations d'épuration, trafic automobile, centrales thermique à charbon et particules terrigènes) de la région parisienne. Les résultats obtenus nous ont ainsi permis (1) de caractériser chacune de ces sources à partir de plusieurs signatures typiques et (2) d'aboutir à des outils d'identification de leurs origines. Ces outils ont ensuite été appliqués aux données de retombées atmosphériques.

La caractérisation des différentes sources à tout d'abord mis en évidence de fortes teneurs en argent et en phosphore dans les aérosols émis par les usines d'incinération de boues de stations d'épurations et de fortes teneurs en cadmium dans les aérosols émis par les usines d'incinération d'ordures ménagères avec cependant une forte dispersion des teneurs au sein de chaque type d'aérosols. Nous avons ensuite exploité deux types d'outils d'identification des origines des aérosols à partir de ces éléments caractéristiques, mais également en considérant les autres éléments étudiés : les ratios intermétalliques simples et doubles. Le premier type est constitué de ratio tels Sb/Ti, Cu/Ba, Mo/Ti pour l'identification des apports automobiles, du Sr/Zn caractérisant les centrales thermiques, des deux ratios Pb/Cu et K/Fe discriminant les usines d'incinération d'ordures ménagères et les ratios P/Cd, Ag/Cd et Ag/Ni caractérisant les apports des usines d'incinération de boues de stations d'épuration. Néanmoins, ces premiers outils ne permettent pas une distinction claire des différentes origines du fait principalement de la présence de valeurs communes de certains ratios pour des particules provenant de sources différentes. C'est pourquoi, l'élaboration d'outils combinés a semblé nécessaire. Ainsi, la représentation du ratio Ag/Cd en fonction du P/Cd permet de distinguer les apports des deux types d'usines d'incinération suivant l'ordre de grandeur des rapports obtenus, le rapport Sr/Zn en fonction du ratio Cu/Sb sépare de façon claire les aérosols des centrales thermiques des autres sources considérées et le ratio Na/Pb en fonction de K/Fe distingue les aérosols des usines d'incinération d'ordures ménagères. Ainsi, la caractérisation des différentes sources par l'intermédiaire de ce type d'outils apparaît comme réalisable.

Ces outils ont ensuite été utilisés avec les échantillons de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques, obtenues de façon hebdomadaire dans la région parisienne, en vue de la détermination des principales origines de ces apports. Les deux types d'outils n'ont pas apporté les résultats escomptés. En effet, il semblerait que l'utilisation de ce type de ratios, soit

simples soit doubles, ne soit pas suffisamment sensible si une source prépondérante ne se trouve pas à proximité immédiate du lieu d'étude : un phénomène de mélange des particules (déjà remarqué au chapitre V) altère de façon significative la réponse apportée par ces outils. De plus, il semble nécessaire, avant de travailler sur l'application de ce type d'outils, de considérer de façon exhaustive toutes les sources émettrices et d'en identifier les ratios les plus caractéristiques en complétant nos échantillonnages et analyses d'aérosols avec celles issues des industries et de la combustion de fioul (chauffage urbain).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

© T. Credner & S. Kohle, AlltheSky.com.

« Le monde est un spectacle à regarder et non un problème à résoudre. »

- Jules de Gaultier -

I CONCLUSION

Depuis 1989, un vaste programme de recherche interdisciplinaire tente de mieux comprendre les interactions existantes entre les hommes, leurs activités et l'environnement hydrographique du bassin de la Seine (Programme PIREN-Seine, CNRS, GDR 1047). Une des thématiques développées dans le cadre de ce programme concerne la caractérisation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de composés organiques sur l'ensemble du bassin, afin d'en étudier les impacts sur le système hydrographique de la Seine. Dans cette optique, depuis 1994, des travaux se sont succédés afin de mieux connaître et d'évaluer ces flux le plus précisément possible. Tout d'abord, Stéphane Garnaud (1999) a initié et développé la collecte des retombées atmosphériques des éléments métalliques Cd, Cu, Pb et Zn sur différents sites de la région parisienne. Cette première étape n'a cependant pas permis d'évaluer précisément la variabilité spatiale du fait de la différence des périodes de collecte sur les différents sites. Deux autres études, menées en 1999 et 2000, ont permis de mieux connaître les différents types de collecteurs de retombées atmosphériques en étudiant leur influence sur l'estimation des flux (Kocillari, 1999) et les méthodes de collecte et de traitement de ce type d'échantillons (Azimi, 2000).

Dans la continuité de ces travaux, ce travail de thèse, intitulé « Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France » a permis d'améliorer les connaissances acquises sur la caractérisation des flux de retombées atmosphériques en évaluant les quantités se déposant sur le bassin de la Seine, en mesurant leurs impacts et en apportant des informations concernant leurs origines. Les principaux objectifs de ce travail peuvent être scindés en quatre parties :

- ✍ La comparaison des différentes méthodes de collecte et de traitement des échantillons de retombées atmosphériques afin d'évaluer la pertinence de nos méthodes.
- ✍ La caractérisation fine des variations temporelles et spatiales des flux de dépositions des particules atmosphériques durant les mêmes périodes, permettant une comparaison des flux sur différents sites.
- ✍ L'évaluation de l'impact de ces retombées suivant le mode d'occupation des sols en zones agricole et urbaine.
- ✍ La recherche d'outils d'identification des principales sources de ces apports atmosphériques, par l'intermédiaire de rapports intermétalliques.

Ce travail a porté principalement sur l'étude des éléments inorganiques contenus dans la fraction acido-soluble des particules atmosphériques. Néanmoins, dans le cas de Al, Si et Fe nous avons également analysé les apports de la fraction insoluble puisque cette dernière est apparue comme contenant la majorité de ces éléments. A ces éléments inorganiques, nous avons associé l'étude de composés organiques (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques). Ces compléments d'information ont été obtenus grâce à une collaboration avec Vincent Rocher, du Cereve, qui a travaillé sur les apports de métaux et d'hydrocarbures dans le réseau d'assainissement parisien (Rocher, 2003).

✍ *Validation des méthodes et des résultats de retombées atmosphériques*

Préalablement à la validation des méthodes de collecte, nous avons évalué la justesse et la précision des résultats analytiques. Durant ce travail, trois appareils analytiques ont été utilisés (2 spectromètres d'émission atomique et 1 spectromètre de fluorescence X) et les biais analytiques engendrés, évalués inférieurs à 10 % quel que soit l'élément ou l'appareil de mesure, ont été estimés comme négligeables. Toutefois, dans le cas du dosage des échantillons de retombées atmosphériques par ICP-AES, des biais plus conséquents ont cependant été

relevés pour le magnésium et le potassium avec des écarts respectivement de 14 et 19 %. Une estimation des incertitudes des valeurs de flux de retombées atmosphériques a montré des écarts de 15 % dans le cas des éléments Cd, Cr, Sb, et Fe et inférieurs à 7 % pour tous les autres.

L'influence des méthodes de collecte sur l'estimation des flux de retombées atmosphériques totales a montré que le système flacon-entonnoir permettait une estimation comparable à d'autres systèmes de collecte plus complexes, comme par exemple les systèmes distinguant les retombées sèches et humides. Cette méthode simple n'est pas dépendante de la période de collecte puisque les quantités de retombées atmosphériques déterminées par les collectes hebdomadaires et mensuelles sont identiques. Néanmoins, elle nécessite une étape de rinçage des parois des entonnoirs, principalement lors des périodes de collecte hebdomadaire. En effet, dans ce cas, les quantités apportées par cette étape supplémentaire représentent 24 à 40 % de l'apport total suivant les éléments, alors qu'elles ne représentent plus que 6 à 18 % lors des collectes mensuelles.

✍ *Caractérisation des flux de retombées atmosphériques*

La caractérisation des flux de retombées atmosphériques a porté sur les éléments inorganiques et sur les composés organiques. Tout d'abord, concernant les éléments inorganiques, il est apparu que la majorité des éléments ayant une origine anthropique était contenue dans la fraction acido-soluble des particules atmosphériques. Néanmoins, les éléments Al, Fe, Si présentent des parts non négligeables, et même prépondérantes dans la fraction insoluble. Cette part a été estimée respectivement à 67-78, 40-52 et 82-84 % pour Al, Fe et Si par rapport aux quantités totales.

Afin de compléter la caractérisation des flux de retombées atmosphériques, nous avons également évalué l'importance des différents modes de déposition, à savoir sec et humide. Quel que soit l'élément considéré, le mode de déposition prépondérant des retombées atmosphériques est le dépôt sec, représentant de 71 à 90 % des retombées totales suivant les éléments.

Dans un second temps nous avons étudié les évolutions temporelles de ces éléments sur deux périodes. Entre juillet 2001 et novembre 2002, l'évolution ne nous a montré aucune variation saisonnière significative à l'exception de Al, Fe et Si. Ces trois éléments ont présenté des flux plus élevés au printemps, probablement induits par les poussières terrigènes. Par contre, l'étude à long terme, entre 1994 et 2002 nous a permis de constater une baisse significative, d'un facteur respectivement de 16 ; 2,5 ; 4 et 7,5 des flux de déposition du Cd, Cu, Pb et Zn à Créteil entre ces deux dates.

Enfin, nous avons cherché à déterminer les principales origines de ces éléments par une étude des variations spatiales et par l'application d'outils mathématiques. Il est apparu des flux de déposition forts près des centres urbains quel que soit l'élément, en considérant les apports sous forme acido-soluble. Par contre, en considérant les apports sous forme insoluble, dans le cas de Al, Fe et Si, les flux sont identiques sur la région Ile-de-France. Ces résultats montrent que, pour ces éléments, les sources anthropiques donnent principalement lieu à des particules acido-solubles alors que les apports naturels produisent des particules sous forme insoluble. L'application des divers outils mathématiques, quant à elle, ne nous a pas permis d'obtenir des informations complémentaires sur l'origine des particules atmosphériques.

L'étude des retombées atmosphériques de composés organiques a montré une augmentation significative des flux de déposition des deux types d'élément en hiver en zone urbaine. Concernant les HAP, le chauffage urbain semble être à l'origine de cette augmentation estimée à 40 % à Paris et 20 % à Créteil. De plus, la description des origines des retombées atmosphériques d'hydrocarbures indique principalement des sources biologiques pour les hydrocarbures aliphatiques (présence majoritaire de composés lourds, c'est à dire n>20) et pyrolytiques pour les HAP (présence majoritaire de Phénanthrène, Fluoranthène et Pyrène).

✍ *Impact des retombées atmosphériques*

Préalablement à l'étude de l'impact des retombées atmosphériques sur les différents types de milieux, nous avons évalué les quantités se déposant sur la région Ile-de-France et sur l'ensemble du bassin de la Seine.

A l'échelle de l'Ile-de-France, les quantités déposées sur les zones urbaines, définies par Paris et sa petite couronne (les départements des Hauts-de-Seine, Seine-Saint-Denis et Val-de-Marne) sont du même ordre de grandeur que celles déposées sur les zones semi-urbaines, définies par les départements Seine-et-Marne, Yvelines, Essonne et Val-d'Oise. Pour des éléments tels Ba, Cu, Pb et Sr, les flux de déposition ont été évalués à une vingtaine de tonnes par an sur chacun de ces deux types de surface, pour des surfaces quatre fois plus importantes dans le cas des zones semi-urbaines. Ainsi, il apparaît une grande importance des activités anthropiques sur les flux de déposition des éléments inorganiques.

A l'échelle du bassin de la Seine, l'importance des flux de retombées atmosphériques a été évaluée par comparaison aux flux d'éléments particulaires mesurés dans la Seine à l'estuaire du bassin à Poses. Pour des éléments métalliques tels Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn, les deux flux présentent des valeurs du même ordre de grandeur avec un rapport compris entre 0,8 et 4,8. Bien que ces deux flux ne soient pas directement corrélés, cette comparaison permet de comprendre l'importance des apports dus aux retombées atmosphériques et donc, la nécessité d'en évaluer l'impact sur les différentes types de surface. Cette évaluation a été effectuée sur deux types de surface, les surfaces agricoles qui représentent le mode d'occupation prépondérant à l'échelle du bassin et les surfaces urbaines qui reçoivent des flux importants sur des surfaces restreintes.

L'étude de l'impact des retombées atmosphériques sur les agrosystemes a été effectuée en considérant deux cultures différentes (blé et pois) cultivées suivant trois modes distincts (productif, intégré et biologique). Ainsi, quel que soit le mode ou la culture considérée, les retombées atmosphériques constituent la voie d'introduction majoritaire de Cu, Ni et Pb dans les horizons de culture. Cette voie apporte des quantités de l'ordre de 5 à 50 fois supérieures aux intrants agricoles, induisant une accumulation du Ni et du Pb avec un taux d'augmentation annuel relatif de 0,014 % pour chacun des deux éléments alors que dans le cas du Cd, cette accumulation, estimée à 0,33 % par an, est principalement induite par les intrants agricoles. Dans le cas du Cu, une diminution des quantités contenues dans les horizons de culture est visible avec un taux de 0,024% annuel bien que les apports atmosphériques soient apparus comme la voie d'introduction prépondérante.

Afin de connaître l'importance des apports atmosphériques sur les zones urbaines, nous nous sommes placés à l'échelle d'un bassin versant urbain, dans le quartier résidentiel du Marais (4ème arrondissement de Paris). Nous avons ainsi pu comparer les flux de retombées atmosphériques aux flux des ruissellements de toitures et de chaussées entrant dans le réseau d'assainissement. Par rapport aux ruissellements de toitures, les retombées atmosphériques sont

la voie d'introduction prépondérante de la majorité des éléments considérés. Par contre, quatre éléments, le Cu, Pb, Ti et Zn présentent des enrichissements dans les eaux de ruissellements de toitures avec des facteurs respectivement égaux à 6, 40, 30 et 80, provenant de la corrosion des toitures lors des événements pluvieux. Les ruissellements de chaussées, quant à eux, sont à l'origine de l'apport majoritaire de l'ensemble des éléments considérés, avec des quantités de l'ordre de 1,5 à 27 fois supérieures aux retombées atmosphériques. Ainsi, les retombées atmosphériques apparaissent comme une voie d'introduction non négligeable de métaux sur les zones urbaines sans toutefois être prépondérante par rapport aux ruissellements de chaussées.

✍ *Identification des principales sources*

Un des objectifs de ce travail visait à déterminer les principales origines des aérosols contribuant aux flux de retombées atmosphériques sèches et humides. Les premières approches, utilisant les études des variations temporelles et spatiales, ainsi que les rapports intermétalliques définis par la littérature ne nous ont fourni que des informations partielles. Par exemple, dans le cas du chrome, les évolutions temporelles similaires à l'échelle régionale nous ont permis d'écarter la présence de sources ponctuelles à proximité des sites de collecte et de supposer un apport à longue distance, du aux vents sahariens, sans toutefois pouvoir certifier cette origine. Les ratios intermétalliques déjà définis (Al/Fe, K/Na, Cu/Sb) ne nous ont pas permis de définir avec précision l'origine des particules atmosphériques, laissant seulement apparaître un enrichissement en Al et K des particules anthropiques. Le rapport intermétallique cuivre sur antimoine a laissé apparaître une origine automobile des particules atmosphériques de la région Ile-de-France, même si le mélange s'opérant dans ce compartiment rend l'identification des origines délicate. Au regard de ces résultats, il est apparu la nécessité de définir d'autres outils permettant l'identification des principales sources des aérosols atmosphériques.

Dans cette optique, nous avons pris cinq sources en considération afin de caractériser chacune d'elles par des signatures caractéristiques : les usines d'incinération d'ordures ménagères, les usines d'incinération de boues de station d'épuration, les centrales thermiques à charbon, le trafic automobile et les apports terrigènes. Hormis les apports terrigènes, les sources pris en compte représentent plus de 50 % des émissions anthropiques (Pacyna et pacyna, 2001). En effet, étant donné le nombre important de sources potentielles qui semble contribuer aux flux de retombées atmosphériques, nous avons été contraints de nous limiter aux sources qui semblaient prépondérantes. Après une étape préalable de validation des protocoles de collecte et de traitement des échantillons d'aérosols provenant de ces sources, nous avons développé un ensemble d'outils permettant leur identification. L'étude des teneurs métalliques contenues dans les différents types d'aérosols urbains a tout d'abord mis en exergue un enrichissement en argent et en phosphore des émissions des usines d'incinérations de boues de stations d'épuration et un enrichissement en cadmium des émissions des usines d'incinérations d'ordures ménagères. Cependant, la dispersion des résultats des teneurs au sein de chaque type d'aérosols nous a contraint à examiner les relations entre les différents éléments métalliques en vue de la caractérisation des différentes sources. De cette étude deux types d'outils sont apparus :

✍ Le premier type d'outils est un rapport intermétallique simple qui permet, suivant les éléments choisis, de caractériser les apports dus au trafic automobile (Sb/Ti, Cu/Ba, Mo/Ti), aux centrales thermiques à charbon (Sr/Zn), aux usines d'incinération d'ordures ménagères (Pb/Cu et K/Fe) et aux usines d'incinération de boues de stations d'épuration (P/Cd, Ag/Cd et Ag/Ni). Néanmoins, ce premier type d'outils semble présenter des limites à

l'identification des sources des particules du fait de la présence de valeurs communes entre les ratios d'éléments provenant de sources différentes.

✍ Le deuxième type d'outils est une combinaison de rapports intermétalliques permettant une distinction plus précise de l'origine des aérosols urbains. Ainsi, la représentation du ratio Ag/Cd en fonction du P/Cd permet de distinguer les apports des deux types d'usines d'incinération suivant l'ordre de grandeur des rapports obtenus. Les combinaisons entre les rapports intermétalliques Sr/Zn et Cu/Sb permettent de distinguer clairement les apports dus aux centrales thermiques à charbon des particules provenant des autres sources. De même, la combinaison entre Na/Pb et K/Fe distingue les apports des usines d'incinération d'ordures ménagères. Ainsi, la caractérisation des différentes sources par l'intermédiaire de ce type d'outils apparaît comme réalisable.

Toutefois, l'application de ces outils aux données de flux de retombées atmosphériques n'a pas apporté clairement de réponses aux questions d'origine des particules atmosphériques. D'une part, les résultats de retombées atmosphériques présentent, pour certains éléments, de grandes incertitudes du fait des faibles ordres de grandeur qu'ils présentent par rapport à nos méthodes analytiques. D'autre part, le mélange atmosphérique semble altérer de manière significative les réponses des outils utilisés.

Ainsi, nous pouvons relever les principales conclusions de ce travail suivant (1) l'amélioration des techniques de collecte et de traitement des échantillons de retombées atmosphériques, (2) l'estimation des flux de déposition d'éléments inorganiques sur les différents milieux du bassin de la Seine en évaluant leur impact et (3) la détermination d'outils caractérisant les différents types d'aérosols urbains et l'utilisation de ces outils afin d'identifier l'origine des particules atmosphériques. Suivant ce classement, les deux premiers objectifs peuvent être considérés comme atteints. Les résultats obtenus dans le cadre du troisième restent initiateurs d'un travail qui doit être poursuivi.

II PERSPECTIVES

Il apparaît globalement plusieurs aspects qui nécessitent d'être étudiés plus en détail.

✍ *Collecte et traitement des échantillons*

La collecte des échantillons de retombées atmosphériques est apparue comme une technique bien maîtrisée concernant les retombées totales. Cependant, il semble utile de mener en parallèle des collectes de retombées totales, humides et sèches afin de comparer l'estimation de flux de dépôt sec suivant les différentes méthodes possibles. En effet, ce travail avait été initié mais a dû être arrêté pour cause de défaillances de l'appareil de collecte des retombées sèches et humides. De plus, les flux de déposition n'ont été évalués que dans la fraction acido-soluble des particules atmosphériques. Il serait intéressant d'élargir ces analyses aux apports des fractions insolubles pour l'ensemble des éléments.

Au point de vue analytique, il semble nécessaire d'améliorer les méthodes analytiques afin de diminuer les biais, principalement pour les éléments les plus faiblement concentrés comme par exemple le Cd, Sb, Sn et Zr. L'utilisation d'appareils analytiques comme un spectromètre d'émission à plasma induit couplé à un spectromètre de masse permettrait d'abaisser les limites de détection analytique permettant l'obtention de résultats plus fiables et donc une estimation des flux plus précise.

Concernant les hydrocarbures, il serait utile de développer la comparaison des méthodes de collecte des retombées atmosphériques afin d'en évaluer les effets sur les flux de déposition,

en vue de l'augmentation du nombre de sites de collecte. Cette première étape permettrait d'estimer, de la même manière que dans le cas des métaux, les quantités déposées à l'échelle du bassin de la Seine.

Les données recueillies durant ce travail peuvent également être utilisés dans un but d'amélioration des modèles de déposition existants. En effet, le programme EMEP, dirigée par l'agence environnementale norvégienne publie des cartes de France avec des flux de déposition de cadmium et de plomb (Figure 52).

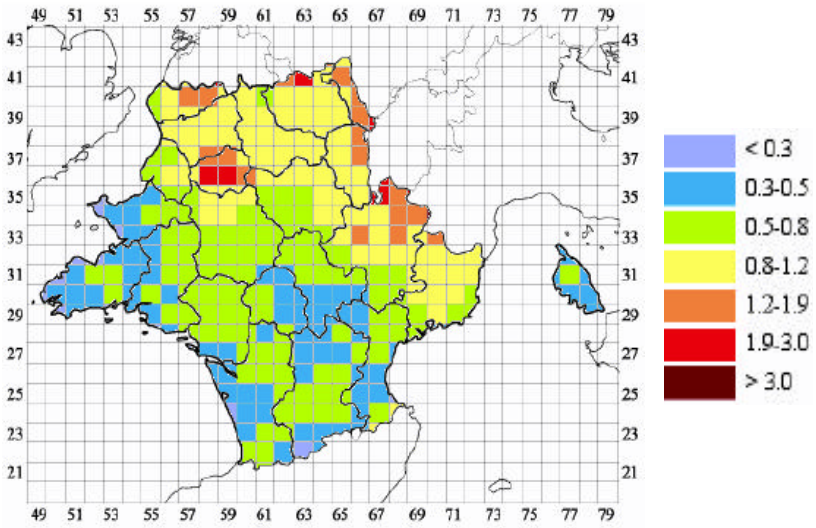


Figure 52. Estimation des flux de déposition de plomb en France en 2001 ($kg.km^{-2}.an^{-1}$) par le modèle du programme EMEP.

Suivant ce modèle, les flux de déposition à Paris ont été estimés à 1,9-3,0 $kg.km^{-2}.an^{-1}$ et 112-187 $g.km^{-2}.an^{-1}$ respectivement pour le plomb et le cadmium. Ces flux ont donc été sous-estimés dans le cas du plomb et surestimés dans celui du cadmium puisque les flux que nous avons déterminés par mesure sur la période de 18 mois de juillet 2001 à novembre 2002 étaient respectivement de 10,1 $kg.km^{-2}.an^{-1}$ et 72 $g.km^{-2}.an^{-1}$ sur ce même site. Ainsi, il semblerait utile de mieux caler les modèles existants avec le panel de données obtenus durant ce travail.

✍ *Estimation des flux de déposition à grande échelle*

Durant ce travail, nous avons estimé les quantités de déposition d'éléments inorganiques sur le bassin de la Seine en distinguant trois types de zones sur le bassin de la Seine : une zone urbaine, une semi-urbaine et une zone rurale. Afin de diminuer ces approximations, il est possible d'associer la collecte des retombées atmosphériques à des modèles de déposition des aérosols atmosphériques. Cette collaboration entre les modèles et la pratique semble possible en diminuant les périodes de collecte au pas de temps journalier ou même à l'échelle de l'événement. Les informations ainsi obtenues, associées à une mesure des charges atmosphériques d'aérosols et à la connaissance des paramètres météorologiques permettraient l'obtention de flux de dépositions plus précis suivant un maillage plus fin sur l'ensemble du bassin.

Des quantités de déposition à grande échelle pourraient également être obtenues en utilisant des indicateurs biologiques. En effet, certaines de ces espèces biologiques qui recouvrent les surfaces continentales n'ont de fort contact d'échange qu'avec l'atmosphère et sont donc plus sensibles aux conditions atmosphériques qu'à la composition du sol. Un

programme nommé « Mousses 2000 » mené par le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) et piloté par l'ADEME, en association avec le Muséum National d'Histoire Naturelle, a permis d'obtenir une estimation des teneurs de 30 éléments inorganiques contenus dans des mousses, sur l'ensemble du territoire (Figure 53).

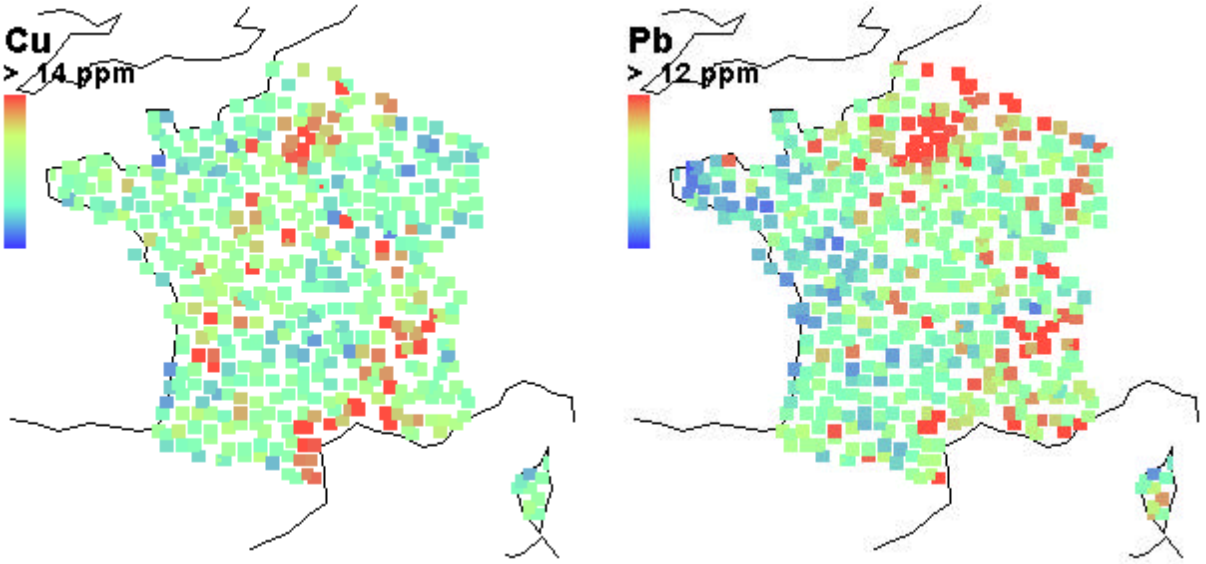


Figure 53. Teneurs en Cu et Pb dans les mousses terrestres à l'échelle de la France (Losno et al., 2001).

En étudiant les fonctions de transfert existant entre les flux de retombées atmosphériques d'éléments métalliques et leurs quantités s'accumulant dans ces mousses, il semble possible d'obtenir une évaluation précise des quantités déposées sur les différentes régions constituant le bassin de la Seine. En effet, il existe un maillage relativement fin des teneurs métalliques dans les mousses. En déterminant une relation entre ces teneurs et les flux des retombées atmosphériques, sur quelques sites, il semble donc possible d'obtenir des informations sur l'ensemble du territoire.

Enfin, en milieu urbain, il apparaît la nécessité de compléter l'évaluation des flux des différentes voies d'introduction, comme par exemple les apports dus aux ruissellements de chaussées par temps de pluie. Ceci nous permettrait d'affiner l'estimation de la part de contaminants apportée par la voie atmosphérique.

✍ *Détermination des outils d'identification des sources*

La détermination des outils caractéristiques permettant l'identification des différentes sources anthropiques des éléments inorganiques semble être la principale partie à développer.

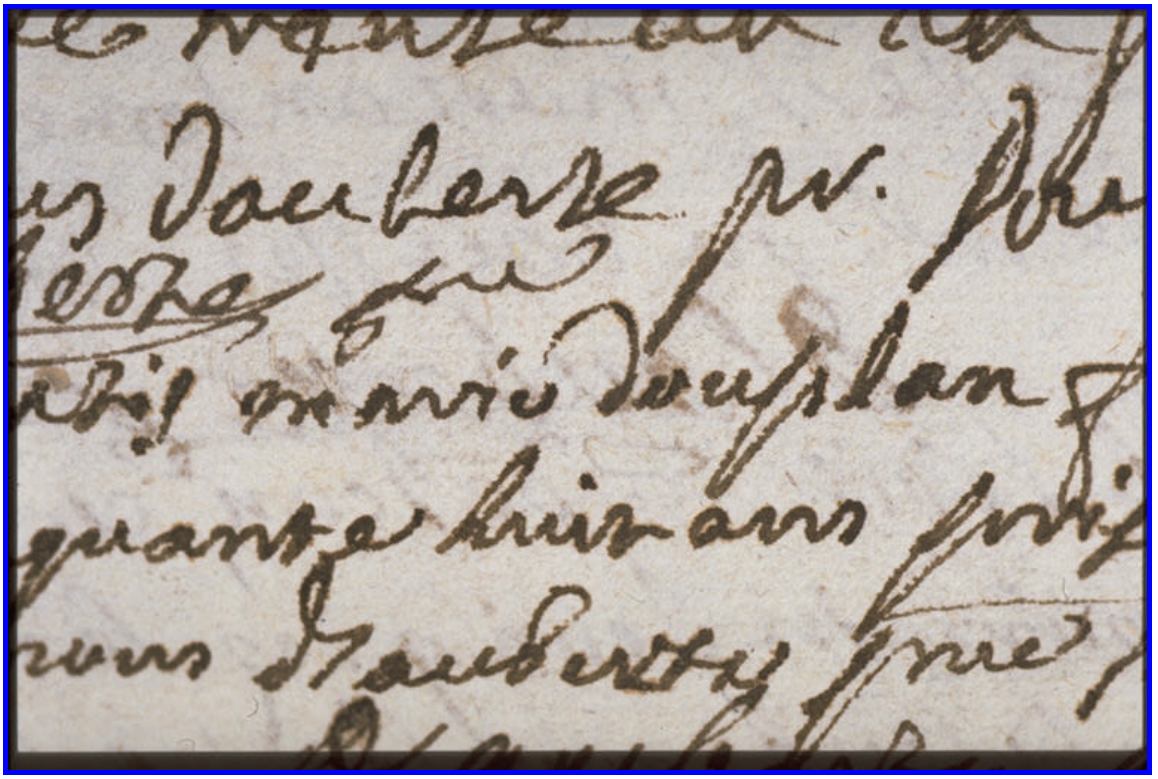
Premièrement, il est indispensable d'augmenter le panel de sources considérées afin de compléter la liste non exhaustive initiée durant ce travail. En effet, beaucoup de sources n'ont pas été prises en compte durant ce travail, comme par exemple la combustion du fioul, de gaz, ou encore l'ensemble des émissions des industries dispersées sur le bassin. Il est nécessaire d'en faire un inventaire détaillé, par l'intermédiaire des Chambres de Commerce et d'Industrie qui recensent l'ensemble des installations classées, avant de procéder à l'échantillonnage de leurs émissions.

Deuxièmement, il semble utile d'améliorer les techniques de collecte des émissions des sources fixes. Durant ce travail, nous avons procédé à l'échantillonnage des cendres collectées sous les dépoussiéreurs après avoir vérifié la représentativité de cette technique. Néanmoins, il serait utile de déterminer de méthodes alternatives permettant la collecte au niveau des sorties de cheminées comme par exemple des bandes absorbantes ou encore des filtres automatiques.

Enfin, d'autres outils peuvent également être déterminés dans le but d'identifier les sources des particules atmosphériques. Ces outils, basés sur des différences de rapports isotopiques concernant des marqueurs radioactifs environnementaux (^{137}Cs, ^{7}Be, ^{210}Pb, etc.), permettraient de diminuer l'influence du mélange atmosphérique dans le cas où les sources ont des émissions spécifiques.

Ce travail peut être considéré comme une étape charnière dans l'amélioration de nos connaissances sur la caractérisation des flux de retombées atmosphériques. Il a permis d'achever la mise en place des procédures de collecte et de traitement des échantillons. Des résultats de comparaison ont ainsi été générés, permettant l'évaluation de l'importance de ces apports atmosphériques par rapport aux autres voies d'introduction sur les différents milieux du bassin de la Seine. L'émergence de nouvelles questions, tant sur l'amélioration des estimations de flux de déposition à grande échelle que sur les méthodes de détermination des origines de ces apports, va donc permettre de développer des réponses plus précises concernant les problèmes de pollution atmosphérique et de leurs conséquences en milieu urbain ou semi-urbain.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



CNRS Phototèque - DELAHAYE Claude - Pièce d'archives relative à l'épidémie de peste de 1722.

« L'homme n'est pas entièrement coupable : il n'a pas commencé l'histoire ; ni tout à fait innocent, puisqu'il la continue. »

- Albert Camus -

Aboulkassim T. et Simoneit B. (1995). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and applications. Environmental Science and Technology, 29, 2473-2483.

Allen A.G. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmospheric Environment, 35, 4581-4591.

Alloway B.J. (1990). Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behaviour & Bioavailability. Wiley, John and Sons, London, 339p.

Azimi S. (2000). Caractérisation des retombées atmosphériques métalliques en milieu urbain : comparaison avec le milieu rural. Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement de l'université Paris XII - Val de Marne, 88.

Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R. et Colin J.-L. (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. The Science of the Total Environment, 308, 247-254.

Balestrini R. et Tagliaferri A. (2001). Atmospheric deposition and canopy exchange processes in alpine forest ecosystems (northern Italy). Atmospheric Environment, 35, 6421-6433.

Balestrini R., Galli L. et Tartari G. (2000). Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy. Atmospheric Environment, 34, 1455-1470.

Berg T., Royset O. et Steinnes E. (1994). Trace elements in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) Measured by ICP-MS. Atmospheric Environment, 28, 3519-3536.

Bidleman T.F. (1988). Atmospheric processes. Environmental Science and Technology, 22, 361 - 367.

Blanchard P., Froude F.A., Martin J.B., Dryfhout-Clark H. et Woods J.T. (2002). Four years of continuous total gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada. Atmospheric Environment, 36, 3735-3743.

Bollhöfer A. et Rosman J.R. (2000). Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. Geochimica and Cosmochimica Acta, 64, 3251-3262.

Bonniwell E.C., Matisoff G. et Whiting P.J. (1999). Determining the times and distances of particle transit in a mountain stream using fallout radionucleides. Geomorphology, 27, 75-92.

Boutron C.F., Ducroz F.M., Gorlach U., Jaffrezo J.L., Davidson C.I. et Bolshov M.A. (1993). Variations in Heavy Metal Concentrations in Fresh Greenland Snow From January to August 1989. Atmospheric Environment, 27, 2773-2779.

Budzinski H., Jones I., Bellocq C., Piérard P. et Garrigues P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Marine Chemistry, 58, 85-97.

Cadle S.H. et Mulawa P.A. (1997). Particulate emission rates from in-use high-emitting vehicles recruited in Orange country, California. Environmental Science and Technology, 31, 3405-3412.

Caillère S., Hénin S. et Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles. Volume I : structure et propriétés physico-chimiques. Masson, Paris, 184 p.

Carlosena A., Andrade J.M. et Prada D. (1998). Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorized traffic influence. Talanta, 47, 753-767.

Chang M.B., Lin N.H., Lee H.M. et Lo Y.C. (1997). Rainwater contamination and sources in Taoyuan county, Taiwan. A32, 1641 - 1653.

Chiaradia M. et Cupelin F. (2000). Gas-to-particle conversion of mercury, arsenic and selenium through reactions with traffic-related compounds (Geneva)? Indications from lead isotopes. Atmospheric Environment, 34, 327-332.

Chimenos J.M., Segarra M., Fernandez M.A. et Espiell F. (1999). Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. Journal of Hazardous fly ashes, A64, 211-222.

Chow T.J., Snyder C.B. et Earl J.L. (1975). Isotope ratios of lead as a pollutant source indicators. United Nation FAO and International Atomic Energy Association symposium, Vienne, Autriche, 95-108.

Church T.M., Tramontano J.M., Scudlark J.R., Jickells T.D., Tokos J.J., Knap A.H. et Galloway J.N. (1984). The wet deposition of trace metals to the western Atlantic Ocean at the mid-Atlantic coast and on Bermuda. Atmospheric Environment, 18, 2657-2664.

Colin J.-L., Leblond S., Losno R., Rausch C. et Cossa D. (2003). Campagne 2000 de survaillance des retombées atmosphériques métalliques en France par utiisation de mousses comme bioaccumulateurs : étude complémentaires. Rapport final du contrat 01 62 032, ADEME, pp. 68.

Colombo J.C., Landoni P. et Bilos C. (1999). Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. Environmental Pollution, 104, 305-314.

Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C. et Khalil M. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alcane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. Environmental Science and Technology, 23, 888-894.

Cyrys J., Stölzel M., Heinrich J., Kreyling W.G., Menzel N., Wittmaack K., Tuch T. et Wichmann H.-E. (2003). Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambient particles in Erfurt, Germany. The Science of the Total Environment, 305, 143-156.

D'Almeida G.A., Koepke P. et Shettle E.P. (1991). Atmospheric aerosols : Global climatology and radiative characteristics. A. Deepak publishing, 126, 561 pp.

Davidson C.I. et Wu Y.L. (1990). Dry deposition of particles and vapors dans Acid Precipitations. Sources, Deposition and Canopy interactions. Lindberg (Eds.).Springer, New York, pp. 103-216.

Davidson C.I., Chu L., Grimm T.C., Nasta M.A. et Qamoos M.P. (1981). Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. Atmospheric Environment, 15, 1429-1437.

Davidson C.I., Lindberg S.E., Schmidt J.A., Cartwright L.G. et Landis L.R. (1985). Dry deposition of sulfate onto surrogate surfaces. Journal of Geophysical Research, 90, 2123-2130.

de Vries W., Reinds G.J. et Vel E. (2003). Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe 2: Atmospheric deposition and its impact on soil solution chemistry. Forest Eciology and Management, 174, 97-115.

Desboeufs K.V., Losno R. et Colin J.-L. (2001). Factor influencing aerosol solubility during cloud processes. Atmospheric Environment, 35, 3529-3537.

Desboeufs K.V., Losno R., Vimeux F. et Cholbi S. (1999). pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust. Journal of Geophysical Research, 104, 21287-21299.

Dickhut R.M. et Gustafson K.E. (1995). Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to Southern Chesapeake Bay. Marine pollution bulletin, 30, 385-396.

Doe B.R. (1970). Lead isotopes. Springer-Verlag, New York, 137 p.

Doe B.R. et Stacey J.S. (1974). The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: A review. Journal of Sciences Econ Geol, 69, 757-776.

Dolske D.A. et Gatz D.F. (1985). A field inter-comparison of methods for the measurement of particle and gas dry deposition. Journal of Geophysical Research, 90, 2076-2084.

Dorr G., Hippelein M., Kaupp H. et Hutzinger O. (1996). Baseline Contamination Assessment For a New Resource Facility in Germany .6. Levels and Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah) in Ambient Air. Chemosphere, 33, 1569-1578.

Ducceschi L., Bellandi S., Becattini L., Legittimo P.C. et Pantani F. (1999). Wet and dry deposition in the urban area of Florence: A further survey (1996-97) with a different sampling method. Annali di Chimica, 89, 559-567.

El-Fadel M. et Hashisho Z. (2000). Vehicular emissions and air quality assessment in roadway tunnels: the Salim Slam Tunnel. Transportation Research Part D, 5, 355-372.

Fernandez A.J., Ternero M., Barragan F.J. et Jimenez J.C. (2000). An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. Chemosphere, 2, 123-136.

Fernandez-Turiel J.L., De Carvalho W., Cabanas M., Querol X. et Lopez-Soler A. (1994). Mobility of heavy metals from coal fly ash. Environmental Geology, 23, 264-270.

Flament P. (1985). Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais. Thèse de doctorat: Université des Sciences et Techniques de Lille, 189 p.

Fontelle J.P., Chang J.P., Allemand N., Audoux N., Beguier S., Druart A. et Duval L. (2001). Inventaire des emissions dans l'air en France - format Secten. Citepa - Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, pp. 162.

Förstner U. et Wittman G.T.W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment (ed. 2). Springer-Verlag, Germany, 486 p.

Fromme H., Oddoy A., Piloty M., Krause M. et Lahrz T. (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah) and Diesel Engine Emission (Elemental Carbon) Inside a Car and a Subway Train. Science of the Total Environment, 217, 165-173.

Galloway J.N., Thorton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. Atmospheric Environment, 16, 1677 - 1700.

Galsomies L., Savanne D., Letrouit M.A., Ayrault S. et Chabre B. (1999). Retombées atmosphérique de métaux en France : estimarion par dosage dans les mousses - Campagne 1996. ADEME Edition, France,

Gao Y., Nelson E.D., Field M.P., Ding Q., Li H., Sherrell R.M., Gigliotti C.L., Van Ry D.A., Glenn T.R. et Eisenreich S.J. (2002). Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. Atmospheric Environment, 36, 1077-1086.

Gao Y., Nelson E.D., Field M.P., Ding Q., Li H., Sherrell R.M., Gigliotti C.L., Van Ry D.A., Glenn T.R. et Eisenreich S.J. (2002). Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. Atmospheric Environment, 36, 1077-1086.

Garnaud S. (1999). Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de doctorat: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 393 p.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. The Science of the Total Environment, 235, 235-245.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (2001). Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. TSM, 5, 30-40.

Giusti L., Yang Y.L., Hewitt C.N., Hamilton-Taylor J. et Davison W. (1993). The solubility and partitioning of atmospherically derived trace metals in artificial and natural waters : a review. Atmospheric Environment, 27A, 1567-1578.

Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J. et Zemba S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals. Atmospheric Environment, 31, 1349-1359.

Golomb D., Ryan D., Underhill J., Wades T. et Zemba S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay II. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atmospheric Environnement, 31, 1361-1368.

Gomes L. (1990). Approche géochimique du soulèvement des aérosols à l'interface sol-atmosphère en zone désertique. Thèse de doctorat: Paris VII, p.

Gough M.A. et Rowland S. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. Letters to Nature, 344, 648-650.

Goupil G. et Alary R. (1999). Evolution de la qualité de l'air à Paris en 1999. Rapport 1999 du Laboratoire central de la préfecture de police sur la pollution atmosphérique et les nuisance, Paris, pp. 101.

Gromaire-Mertz M.C., Garnaud S., Gonzalez A. et Chebbo G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris. Water Science and Technology, 39, 1-8.

Guerzoni S., Molinaroli E., Rossini P., Rampazzo G., Quarantotto G., De Falco G. et Cristini S. (1999). Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area. Chemosphere, 39, 229-246.

Guieu C. (1991). Apports atmophériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. Thèse de doctorat: Université Paris VI, 225 p.

Guieu C. et Thomas A.J. (1996). Saharan aerosols: from the soil to the ocean dans The impact of desert dust across the Mediterranean. Guerzoni et Chester (Eds.).Kluwert Academic, Norwell, pp. 207-216.

Guieu C. et Thomas A.J. (1996). Saharan aerosols: from the soil to the ocean dans The impact of desert dust across the Mediterranean. Guerzoni et Chester (Eds.).Kluwert Academic, Norwell, pp. 207-216.

Guieu C., Chester R., Nimmo M., Martin J.-M., Guerzoni S., Nicolas E., Mateu J. et Keyse S. (1997). Atmopheric inputs of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. Deep-Sea Research, 44, 655-674.

Halsall C.J., Coleman P.J. et Jones K.C. (1997). Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. Chemosphere, 35, 1919-1931.

Harrison S.J., Vale J.A. et Watts C.D. (1993). The estimation of aerial inputs of metals to estuarine waters from point pattern data using an isoplething technique : Severn estuary, U.K. Atmospheric Environment, 27A, 2365 - 2373.

Heintzenberg J. (1998). Condensed water aerosols dans Atmospheric particles. (Eds.).WileyEurope, pp.

Henin M., Awada F. et Foulard S. (2001). L'occupation du sol en Ile-de-France aujourd'hui, premier bilan du MOS 1999. Note rapide n°282 : Mode d'occupation du sol, Institut d'Aménagement et d'urbanisme de la région d'Ile-de-France, Vol 3, 6 p.

Higgins M.K., Demir M. et Tate C.G. (2003). Calnexin co-expression and the use of weaker promoters increase the expression of correctly assembled Shaker potassium channel in insect cells. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1610, 124-132.

Hillery B.R., Simcik M.F., Basu I., Hoff R.M., Strachan W.M.J., Burniston D., Chan C.H., Brice K.A., Sweet C.W. et Hites R.A. (1998). Atmospheric deposition of toxic polluants to the Great Lakes as measured by the Integrated Atmospheric Deposition Network. Environmental science & technology, 32, 2216-2221.

Hong K.J., Tokunaga S., Ishigami Y. et Kajiuchi T. (2000). Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins. Chemosphere, 41, 345-352.

Horstmann M. et McLachan M. (1998). Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. Atmospheric Environment, 32, 1799-1809.

Hovmand M.F. et Kemp K. (1998). Heavy metal bulk deposition and aerosol concentrations in rural Denmark 1992-1996. Environmental Research Institute final report, Roskilde, Denmark, 11 pp.

Huang X., Olmez I., Aras N.K. et Gordon G.E. (1994). Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. Atmospheric Environment, 28, 1385-1391.

Injuk J., Van Grieken R. et De Leeuw G. (1998). Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea: Coastal, ship, platform measurements and model predictions. Atmospheric environment, 32, 3011-3025.

Jauzein M., Feix I. et Wiart J. (1995). Les micro-polluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines.

Junge C. (1979). The importance of mineral dust as an atmospheric constituant, mobilization, transport and deposition dans Saharan Dust. Morales (Eds.).John, Wiley and Son, New York, pp. 49-60.

Junge C.E. (1964). The modifiation of the aerosols size distribution in the atmosphere: final technical report. Contract Da 91-591 EVC 2979, US Army,

Kasahara M., Park J.H. et Yamamoto K. (1996). Characterization of atmospheric aerosols separated by particle size and water solubility using PIXE analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 109/110, 471-475.

Kaya G. et Tuncel G. (1997). Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. Atmospheric environment, 31, 3985-3998.

Kemp K. (2002). Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 189, 227-232.

Khalili N.R. (1995). PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. Atmospheric Environment, 29, 533-542.

Kim G., Scudlark J.R. et Church T.M. (2000). Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. Atmospheric Environment, 34, 3437-3444.

Kocillari E. (1999). Retombées atmosph"ériques en région parisienne : comparaison des collecteurs de retombées atmosphériques totales. Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement de l'université Paris XII - Val de Marne, 95.

Koutrakis P. (1984). Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable. Thèse de doctorat: University Paris VII, 143 pp. p.

Landing W.M., Guentzel J.L., Gill G.A., Pollman C.D., Lindberg S.E., Petersen G. et Keeler G. (1998). Methods for measuring mercury in rainfall and aerosols in Florida. Atmospheric environment, 32, 909-918.

Landis M.S. et Keeler G.J. (1997). Critical evaluation of a modified automatic wet-only precipitation collector for mercury and trace element determinations. Environmental Science & Technology, 31, 2610-2615.

Latimer J.S., Hoffman E.J., Hoffman G., Fashing J.L. et Quinn J.G. (1990). Source of petroleum hydrocarbons in urban runoff. Water , Air, and Soil Pollution, 52, 1-21.

Lawlor A.J. et Tipping E. (2003). Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. Environmental Pollution, 121, 153-167.

Lee C.E., Cox J.M., Foster D.M., Humphrey H.L., Woosley R.S. et Butcher D.J. (1997). Determination of Aluminum, Calcium, and Magnesium in Fraser Fir (Abies fraseri) Foliage from Five Native Sites by Atomic Absorption Spectrometry: The Effect of Elevation upon Nutritional Status. Microchemical Journal, 56, 236-246.

Leister D.L. et Baker J.E. (1994). Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay. Atmospheric Environment, 28, 1499-1520.

Levin Z. et Ganor E. (1996). The effect of desert particles on cloud and rain formation in the eastern Mediterranean dans The impact of Desert dust across the Mediterranean. R. (Eds.).Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 77-86.

Leygonie R. (1993). Les métaux lourds dans l'air: sources, émissions, mesure, effects. Pollution Atmosphérique, 63-74.

Lindberg S.E. et Harriss R.C. (1981). The role of atmospheric deposition in an Eastern U.S. deciduous forest. Water, air and soil pollution, 16, 13-31.

Linton R.W., Loh A. et Natursch D.S.F. (1976). Surface prédominance of trace metals in airborne particles. Science of the total enviro,ment, 191, 852-854.

Lodge J.P.J. (1991). Global climatic effects of aerosols. Atmospheric Environment, 25A, 2061-2062.

Losno R., Colin J.L., Gombert S., Costes S., Leblond S., Rausch C. et Cossa D. (2001). Les dosages des retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par l'utilisation de mousses comme bio-accumulateurs des métaux (campagne 2000). Rapport ADEME 00 62 011, pp. 53.

Lowenthal D.H., Borys R.D. et Mosher B.W. (1997). Source of pollution aerosol at Dye 3, Greenland. Atmospheric Environment, 31, 3707-3717.

Löye-Pilot M.D. et Morelli J. (1988). Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. 19, 577 - 585.

Mamane Y. (1988). Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosols-I. Source analysis. Atmospheric Environment, 22, 2411-2418.

Maneux E., Grousset F.E., Buat-Menard P., Lavaux G., Rimmelin P. et Lapaquellerie Y. (1999). Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: The Arcachon Lagoon (France). Water, Air, & Soil Pollution, 114, 95-120.

Maneux E., Grousset F.E., Lavaux G., Alfonso S. et Buat-Menard P. (2000). Les métaux lourds dans les pluies et les poussières en milieu urbain : le cas de la ville de Bordeaux - Projet AIRPUB. 6th international symposium on "Transport and Air Pollution", Avignon, France, 307-312.

Manoli E., Samara C., Konstantinou I. et Albanis T. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. Chemosphere, 41, 1845-1855.

Martin J.-M. et Whitfield M. (1983). The significance of the river input of chemical elements to the ocean dans Trace metals in sea water. Wong (Eds.).Plenium, New York, pp. 265-296.

Masson B. (1982). Principes of Geochemistry. John, Wiley and Son, New York, p.

Meybeck M. (2002). Evolution temporelle de la contamination : des améliorations significatives dans Métaux lourds : des bilans en mutation. Thévenot, Meybeck et Lestel pp. Rapport de synthèse du programme PIREN-Seine, février 2002, pp. 60-72.

Meybeck M., De Marsily G. et Fustec H. (1998). La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, 749 p.

Migon C., Journel B. et Nicolas E. (1997). Measurement of Trace Metal Wet, Dry and Total Atmospheric Fluxes Over the Ligurian Sea. Atmospheric Environment, 31, 889-896.

Migon C., Morelli J., Nicolas E. et Copin-Montegut G. (1991). Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd and Zn to the Ligurian Sea. The science of the total Environment, 105, 135-148.

Mizohata A. et Mamuro T. (1980). Chemical element balances and identification of air pollution sources in Sajkai, Osaka. Journal of Japan Society of Air Pollution, 15, 198-206.

Monna F., Clauer N., Toulkeridis T. et Lancelot J.R. (2000). Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediment (Southern France): origin and temporal evolution. Applied Geochemestry, 15, 1291-1305.

Monna F., Lancelot J.R., Croudace I.W., Cundy A.B. et Lewis J. (1997). Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environmental Science & Technology, 31, 2277-2286.

Morselli L., Bartoli M., Brusori B. et Passarin F. (2002). Application of an integrated environmental monitoring system to an incinerator plant. The Science of the Total Environment, 289, 177-188.

Morselli L., Bartoli M., Brusori B. et Passarin F. (2002). Application of an integrated environmental monitoring system to an incinerator plant. The Science of the Total Environment, 289, 177-188.

Morselli L., Cecchini M., Grandi E., Iannuccilli A., Barrili L. et Olivieri P. (1999). Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition. Chemosphere, 38, 899-907.

Morselli L., Iannuccilli A., Barilli L., Olivieri P., Francaviglia R., Aromolo R. et Di Carlo V. (1998). A methodological proposal for the monitoring of atmospheric depositions and evaluation of critical loads axeedances. National symposium on Environmental chemestry, 88, 645-655.

Nishida K., Nagayoshi Y., Ota H. et Nagasawa H. (2001). Melting and stone production using MSW incinerates ash. Waste Management, 21, 443-449.

Noll K.E., Fang K.Y.P. et Watkins L.A. (1988). Characterization of the deposition of particles from the atmosphere to a flat plate. Atmospheric Environment, 22,

Nriagu J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature, 338, 47-49.

Nriagu J.O. et Pacyna J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 333, 134-139.

Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A. et Garban B. (2002). Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. Atmospheric Environment, 36, 2891-2900.

Ondov J.M., Choquette C.E., Zoller W.H., Gordon G.E., Biermann A.H. et Heft R.E. (1989). Atmospheric behavior of trace elements on particles emitted from a coal-fired power plant. Atmospheric Environment, 23, 2193-2204.

Ooki A., Uematsu M., Miura K. et Nakae S. (2002). Source of sodium in atmospheric fine particles. Atmospheric Environment, 36, 4367-4374.

Pacyna J.M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric Environment, 18, 41-50.

Pacyna J.M. (1986). Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources dans Toxic metals in the atmosphere. Nriagu (Eds.).John, Wiley and Son, New York, pp.

Pacyna J.M. (1989). Technological parameters affecting atmospheric emissions of trace elements from major anthropogenic sources dans Control & Fate of Atmospheric Trace Metals. (Eds.).Kluwer Academic Publishers, pp. 15-31.

Pacyna J.M. (1998). Source inventories for atmospheric trace metals dans Atmospheric particles. Harrison et R. (Eds.).WileyEurope, pp. 385-423.

Pacyna J.M. et Graedel T.E. (1995). Atmospheric emissions inventories: status and prospects. Annual Review of Energy and the Environment, 20, 265-300.

Pacyna J.M. et Ottar B. (1989). Origin of natural constituents in the Arctic aerosol. Atmospheric Environment, 23, 809-815.

Pacyna J.M. et Pacyna E.G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Reviews, 9, 269-298.

Pakkanen T.A., Kerminen V.-M., Korhonen C.H., Hillamo R.E., Aarnio P., Koskentalo T. et Maenhaut W. (2001b). Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. Atmospheric Environment, 35, 5537-551.

Pakkanen T.A., Loukkola K., Korhonen C.H., Aarnio P., Koskentalo T. et Maenhaut W. (2001a). Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. Atmospheric Environment, 35, 5381-5391.

Pakkanen T.A., Ottosson C., Mäkelä T., Hillamo R.E., Aarnio P., Hämekoski K. et Koskentalo T. (1997). Identification of sources of atmospheric particles in the Helsinki area. Journal of Aerosol Sciences, 28, 553-554.

Prospero J.M. et Ness A.T. (1987). Deposition rate of particulate and dissolved Aluminium derived from Saharan Dust in precipitation at Miami, Florida. Journal of Geophysical Research, 92, 723-731.

Pruppacher H.R. et Klett J.D. (1997). Microphysics of clouds and precipitation. Kluwer Academic Publishers, 976 p.

Pye K. (1987). Aeolian dust and dust deposits. Academic Press, London, 334 p.

Querol X., Lopez-Soler A., Fernandez-Turiel J.-L., Juan R. et Ruiz C.R. (1996). Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. Fuel, 75, 821-838.

Rahn K.A., Borys R.D., Shaw G.E., Schutz L. et Jaenicke R. (1979). Long-range impact of desert aerosol on atmospheric chemistry: two examples dans Saharan dust. Morales (Eds.).John, Wiley and Son, New York, pp. 243-266.

Renoux A. (1990). Ce qu'il faut savoir sur l'aérosol atmosphérique. Pollution Atmosphérique, Janvier - Mars, 10 - 13.

Ridame C., Guieu C. et Loÿe-Pilot M.-D. (1999). Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997). Journal of Geophysical Research, 104, 30,127-30,138.

Rocher V. (2003). Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de doctorat: Paris XII - Val de Marne, 222 p.

Sandroni V. et Migon C. (2002). Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. Chemosphere, 47, 753-764.

Scheff P.A. et Valiozis C. (1990). Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece. Atmospheric Environment, 24A, 203-211.

Skoog D.A., West D.M. et KHoller F.J. (1997). Fundamentals of analytical chemistry, 7th edition. De Boeck and Larcier s.a., London, 870 p.

Slinn W.G.N. (1983). Air-Sea Exchange of Gases and particles dans Air-sea exchange of gases and particles. (Eds.).Kluwer Academic Publishers, pp. 299-405.

Stachurski A. et Zimka J.R. (2002). Atmospheric deposition and ionic interaction within a beech canopy in the Karkonosze Mountains. Environmental Pollution, 18, 75-87.

Stechmann H. et Dannecker W. (1990). Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. Journal of Aerosols Science, 21, 287-290.

Sternbeck J., Sjodin A. et Andreasson K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. Atmospheric Environment, 36, 4735-4744.

Sweet C.W. (1999). Wet deposition of Mercury in the U.S. and Canada. Air and waste management association,

Sweet C.W., Weiss A. et Vermette S.J. (1998). Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the great lakes. Water, air and soil pollution, 103, 423-439.

Taylor S.R. et McLennan S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. Review of Geophysics, 33, 241-265.

Thibaut G. (1998). La pollution atmosphérique en milieu urbain (l'exemple de la région parisienne). Mairie de paris : Direction de la Protection de l'Environnement, Service des Pollutions Atmosphériques - Air et Silence, pp. 69.

Thibert S. (1994). Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine : approches méthodologiques. Thèse de doctorat: Université Parix VI, 199 p.

Thoni L., Krieg F. et Siewers U. (1999). Testing the Bergerhoff method to determine the bulk deposition loads of 49 elements. Atmospheric environment, 33, 337-344.

Tjell J.C. et Hovmand M.F. (1980). FAO European Cooperative Reasearch Network on Trace Elements, Atmospheric Trace Element Deposition. Technical University of Denmark Engineering, Lyngby, pp. 8.

Torfs K. et Van Grieken R. (1997). Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. 31, 2179 - 2192.

Torseth K. et Semb A. (1998). Deposition of nitrogen and other major inotganic compounds in Norway, 1992-1996. Environment Pollution, 102, 299-304.

Torseth K. et Semb A. (1998). Deposition of nitrogen and other major inotganic compounds in Norway, 1992-1996. Environment Pollution, 102, 299-304.

Tukey J.W. (1977). Exploratory data analysis. Addison-Wesley, New York, 506 p.

Turekian K.K. et Wedepohl K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geological Society America Bulletin, 72, 175-192.

Valiulis D., Ceburnis D., Sakalys J. et Kvetkus (2002). Estimation of atmospheric trace metal emissions in Vilnius City, Lithuania, using vertical concentration gradient and road tunnel measurement data. Atmospheric Environment, 36, 6001-6014.

Viskari E.L., Rekila R., Roy S., Lehto O., Ruuskanen J. et Karenlamp L. (1997). Airborne pollutants along a roadside : Assessment using snow analyses and moss bags. Environmental pollution, 97, 153-160.

Vukmirovic Z., Marendic Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. et Novakovic L.A. (1997). Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. Water, air and soil pollution, 93, 137-156.

Vukmirovic Z., Rajsic S., Markovic D., Unkasevic M., Novakovic V. et Tomasevic M. (1996). Deposition of Lead, oxidant and NO2 to Linden Leaves in Belgrade in 1993 and 1994. Proceeding of EUROTRAC symposium, 367-371.

Wang Z., Fingas M. et Page D.S. (1999). Oil spill identification. Journal of Chromatography, A 843, 369-411.

Wang Z., Fingas M. et Page D.S. (1999). Oil spill identification. Journal of Chromatography, A 843, 369-411.

Watson J.G. et Chow J.C. (2001). Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border. The Science of the Total Environment, 276, 33-47.

Weckwerth G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambiant air of Cologne (Germany). Atmospheric Environment, 35, 5525-5536.

Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. Geochimica and Cosmochimica Acta, 59, 1217-1232.

Whitby K. (1976). Physical characterization of aerosols in methods and standards for Environmental measurement. Proceedings of the 8th Materials Research Symposium, Gaithersburg, MD, USA, 165-173.

Wong C.S.C., Li X.D., Zhang G., Qi S.H. et Peng X.Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. Atmospheric Environment, 37, 767-776.

Woods H., Perkins M.C., Elser J.J. et Harrison J.F. (2002). Absorption and storage of phosphorus by larval Manduca sexta. Journal of Insect Physiology, 48, 555-564.

Wrobel A., Rokita E. et Maenhaut W. (2000). Transport of traffic-related aerosols in urban areas. The Science of the Total Environment, 257, 199-211.

Yan R., Gauthier D. et Flamant G. (2001). Partitioning of Trace Elements in the Flue Gas from Coal combustion. Combustion and Flame, 125, 942-954.

Yang H.H., Lee W.J., Chen S.J. et Lai S.O. (1998). Pah Emission From Various Industrial Stacks. Journal of Hazardous Materials, 60, 159-174.

Yi S.M., Holsen T.M. et Noll K.E. (1997). Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler. Environmental Science and Technology, 31, 272-278.

Yoo J.-I., Kim K.-H., Jang H.-N., Seo Y.-C., Seok K.-S., Hong J.-H. et Jang M. (2002). Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers. Atmospheric Environment, 36, 5057-5066.

Youcai Z., Lijie S. et Guoajian L. (2002). Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. Journal of Hazardous fly ashes, B95, 47-63.

Zeng E.Y. et Vista C.L. (1997). Organic Pollutants in the Coastal Environment of San Diego, California. 1. Source Identification and Assessment By Compositional Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Toxicology & Chemistry, 16, 179-188.

Zheng M. et Wan T. (1997). Characterisation of the non volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abundance and origin. Atmospheric Environment, 31, 227-237

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Concentrations admises pour l'eau potable distribuée suivant les normes françaises (décret 95-363 du 5 avril 1995 et 89-3 du 3 juin 1989). 20

Tableau 2. Contribution de la fraction sèche (%) au dépôt atmosphérique total. 28

Tableau 3. Contribution des flux de dépôts sec (%) au flux de dépôt total en milieux urbains et semi-urbains. 28

Tableau 4. Contribution de la fraction sèche des HAP au dépôt atmosphérique total (%). 28

Tableau 5. Flux atmosphériques annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de dépôt total en milieux semi-rural et rural. 32

Tableau 6. Flux annuels de déposition atmosphérique d'éléments majeurs ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) en zones rurales. 33

Tableau 7. Flux annuels de déposition atmosphérique ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) d'HAP en zones semi-rurales et rurales. 34

Tableau 8. Flux de déposition atmosphériques annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) d'éléments métalliques en zones urbaines 35

Tableau 9. Flux de déposition atmosphériques annuels ($mg.m^{-2}.an^{-1}$) d'éléments majeurs en zones urbaines. 35

Tableau 10. Quantités annuelles de HAP (t/an) émises dans l'atmosphère en France depuis 1990 *(Fontelle* et al.*, 2001)*. 42

Tableau 11. Synthèse des informations apportées par les alcanes 44

Tableau 12. Principaux ratios de HAP 44

Tableau 13. Flux annuels d'émissions atmosphériques de métaux provenant des sources naturelles, à l'échelle mondiale (10^3 $t.an^{-1}$) (Nriagu, 1989). 47

Tableau 14. Flux annuels d'émission de métaux des sources productrices d'énergie ($t.an^{-1}$) en Europe estimées en 1995 et les taux d'émission ($g.t^{-1}$) de chaque type de combustible *(Pacyna et Pacyna, 2001)*. 48

Tableau 15. Flux annuels d'émissions de métaux des principales sources industrielles ($t.an^{-1}$) en Europe estimées en 1995 *(Pacyna et Pacyna, 2001)*. 48

Tableau 16. Teneurs en métaux ($mg.kg^{-1}$) des aérosols en fonction du type de déchet incinéré (Morselli et al., 2002). 49

Tableau 17. Flux annuels de métaux émis ($t.an^{-1}$) par les usines d'incinération en 1995 à l'échelle européenne (Pacyna et Pacyna, 2001). 49

Tableau 18. Evolution relative des émissions de métaux entre 1990 et 2000 en France *(Fontelle* et al.*, 2001)*. 51

Tableau 19. Flux annuels d'émissions atmosphériques de métaux en 2000 ($t.an^{-1}$) en France métropolitaine *(Fontelle* et al.*, 2001)* 52

Tableau 20. Rapports massiques Fe/Al obtenus pour différents échantillons de sol. 56

Tableau 21. Valeurs du rapport K/Na pour différentes sources d'aérosols. 56

Tableau 22 : Caractéristiques des sites et des collecteurs mis en place. 64

Tableau 23. Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané Optima 3000 (Perkin-Elmer). 69

Tableau 24. Description de l'ensemble des échantillons d'aérosols collectés à partir des sources fixes et diffuses. 76

Tableau 25. Paramètres d'analyse en ICP-AES en mode simultané Varian Vista MPX. 77

Tableau 26. Limites de détection analytique (LDA) et limites de détection méthodique (LDM) ($\mu g.L^{-1}$) calculées et valeurs des premiers, cinquièmes et derniers déciles des concentrations obtenues dans les échantillons hebdomadaires de retombées atmosphériques totales sur le site de Coulommiers pour les métaux les plus concentrés (n = 60). 88

Tableau 27. Limites de détection analytique (LDA) et limites de détection méthodique (LDM) ($\mu g.L^{-1}$) calculées et valeurs des premiers, cinquièmes et derniers déciles des concentrations obtenues dans les échantillons hebdomadaires de retombées atmosphériques totales sur le site de Coulommiers pour les métaux faiblement concentrés (n = 60). 88

Tableau 28. Bornes inférieure (B.I.) et supérieure (B.S.) de l'intervalle de flux annuels ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) de Cd, Sb, Sn et Zr défini pour chaque site de collecte. 89

Tableau 29. Ecarts relatifs (%) entre les moyennes (± intervalle de confiance, ? = 0,05) des concentrations mesurées (n=20) et les valeurs certifiées des échantillons de référence ($\mu g.L^{-1}$). 91

Tableau 30. Limites de détection (LDA) et de quantification (LDM) (µg) obtenues avec l'appareil de fluorescence X et valeurs des premiers, cinquièmes et dernier déciles des quantités de matière obtenues dans lors de l'analyse de la fraction insoluble des échantillons hebdomadaires de retombées atmosphériques totales sur le site de Coulommiers (n = 35).92

Tableau 31. Ecarts relatifs (%) entre les moyennes (± intervalle de confiance, ? = 0,05) des teneurs mesurées (n=30) et les valeurs certifiées des échantillons de référence ($\mu g.g^{-1}$). 93

Tableau 32. Incertitudes relatives (%) calculées à partir de l'estimation des flux annuels de retombées atmosphériques des éléments sur le site de Coulommiers. 94

Tableau 33. Ecarts entre les moyennes des flux annuels (µg.m^{-2}an^{-1}) déterminées lors des collectes mensuelles et hebdomadaires (n = 14) avec présentation du coefficient de détermination entre les deux séries de valeurs. 108

Tableau 34. Comparaison des moyennes des quantités d'éléments récupérées en flux annuels (µg.m^{-2}.an^{-1}) sur les parois des entonnoirs lors des collectes hebdomadaires et mensuelles avec présentation des intervalles d'équivalence significatives et des coefficients de déterminations entre les deux séries de valeurs (n = 14). 110

Tableau 35. Valeurs moyennes des parts relatives des éléments par le rinçage des entonnoirs (%) lors des collectes mensuelles et hebdomadaires sur l'ensemble des trois sites de collecte avec les intervalles de confiance (? = 0,05). 111

Tableau 36. Valeurs des limites de détection analytique (LDA), méthodique (LDM) et de la moyenne des concentrations des blancs de filtre (BF) (µg.L^{-1}) calculées avec l'ICP-AES Varian Vista MPX et des caractéristiques statistiques des échantillons analysés. 113

Tableau 37. Comparaison entre les moyennes des analyses et des valeurs certifiées et les erreurs relatives (%) de ces moyennes (± intervalle de confiance, ? = 0,05) des concentrations mesurées et les valeurs certifiées des échantillons de référence (µg.L^{-1} ou en µg.g^{-1}). 115

Tableau 38. Valeurs statistiques de la part relative (%) de retombées sèches par rapport aux retombées totales sur le site de Créteil entre juillet 2001 et novembre 2002 (n = 42). 163

Tableau 39. Flux annuels de déposition des retombées totales (mg.m^{-2}.an^{-1}) sur l'ensemble des six sites de la région Ile-de-France estimés à partir des collectes mensuelles. 165

Tableau 40. Composition de la croûte continentale supérieure (%) de l'Europe de l'ouest (Wedepohl, 1995). 169

Tableau 41. Occupation du sol en Ile-de-France (km²) en 1999 *(Henin* et al.*, 2001)*. 183

Tableau 42. Flux annuels (µg.m^{-2}.an^{-1}) de retombées atmosphériques totales d'éléments inorganiques à Vouzon (41) entre septembre 2001 et octobre 2002 avec le rapport par rapport aux flux déterminés à Versailles et Coulommiers. 185

Tableau 43. Estimation des flux annuels (t.an^{-1} et kg.an^{-1}) d'éléments inorganiques se déposant sur les différents zones du bassin de la Seine ainsi que les flux annuels de métaux particulaires dans la Seine à Poses (Meybeck, 2002). 186

Tableau 44. Fux quotidiens (g.j^{-1}) d'éléments inorganiques et de composés organiques introduits sur le quartier du Marais par les eaux de lavages de la voirie et par les retombées atmosphériques durant l'année 2002. 225

Tableau 45. Paramètres statistiques du ratio K/Na obtenus pour chaque groupe d'échantillon provenant des différentes sources comparées aux valeurs de la littérature. 234

Tableau 46. Valeurs statistiques du ratio Cu/Sb en fonction des types d'échantillons considérés comparées à la littérature. 234

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Tableau de la classification périodique des éléments. 20

Figure 2. 16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA. 22

Figure 3. Représentation schématique de la distribution granulométrique des aérosols atmosphériques selon Whitby (1976). 25

Figure 4. Moyennes et écarts types des flux de retombées atmosphériques (a) et (b) d'éléments traces métalliques, (c) d'éléments majeurs et (d) de HAP en milieux urbains et ruraux (Tableau 5 à Tableau 9). 37

Figure 5. Distributions métalliques (%) des principales sources anthropiques (Pacyna et Pacyna, 2001). 51

Figure 6. Distinction des différentes sources de plomb à partir des rapports isotopiques du plomb (a) 206, 207 et 208 et (b) 204, 206 et 207 (Chiaradia et Cupelin, 2000 ; Chow et al., 1975 ; Maneux et al., 2000). 53

Figure 7. Synthèse des rapports massiques Cu/Sb déterminés sur des échantillons d'aérosols prélevés en bordure de routes ou dans des tunnels routiers. Les lignes représentent la moyenne ? l'écart type (n = 18). 55

Figure 8. Emplacement des 6 sites de collecte en région Ile de France. 62

Figure 9. Site de collecte de retombées atmosphériques à (a) Versailles et (b) Coulommiers. 62

Figure 10. Site de collecte des retombées atmosphériques à (a) Paris et (b) Créteil. 63

Figure 11 : Collecteur de retombées atmosphériques totales. 65

Figure 12. Collecteur de retombées atmosphériques humides (RH) à Créteil (Eigenbrodt NSA 181/E). 65

Figure 13. Collecteur de retombées atmosphériques sèches et humides (MTX ARS 1000, Modane, Italie) à Créteil. 66

Figure 14. Présentation générale de la technique d'émission atomique (ICP-AES). 68

Figure 15 : Schéma des différentes étapes permettant le passage d'un échantillon liquide à des éléments sous forme atomique 68

Figure 16. Sites de collecte et collecteurs de retombées atmosphériques de composés organiques. 70

Figure 17. Sites de collecte des sources d'émission atmosphérique d'éléments inorganiques en région parisienne. 73

Figure 18. Profil des tunnels de (a) Bobigny et (b) du Boulevard périphérique 74

Figure 19. Schéma du préleveur d'aérosols (GT2200 Tripod Hi-Vol). 74

Figure 20. Procédé de fonctionnement des sources fixes de particules atmosphériques, cas de l'usine d'incinération d'Ivry-sur-Seine. 75

Figure 21. Sites de mesure de pluviométrie de Météo France en Ile de France et sites de collectes des retombées atmosphériques. 82

Figure 22. Relations entre les quantités d'eau collectées (mm) par les différents collecteurs mensuels de retombées atmosphériques totales (Collecteurs RT) et les données de Météo France pour chaque site. 83

Figure 23. Relations entre les quantités d'eau collectées (mm) par les différents collecteurs hebdomadaires de retombées totales (RT) et les données de Météo France pour chaque site. 84

Figure 24. Relations entre les quantités d'eau collectées (mm) par les2 collecteurs hebdomadaires de retombées atmosphériques humides (Collecteur RH Eigenbrodt et MTX) et les données de Météo France pour le site de Créteil. 84

Figure 25. Relations entre les hauteurs d'eau collectées (mm) par les collecteurs hebdomadaires et mensuels à Versailles, Créteil et Coulommiers. 85

Figure 26. Relations entre les quantités d'eau collectées de façon hebdomadaire (mm) par les collecteurs de retombées atmosphériques humides (Eigenbrodt et MTX) et le collecteur de retombées totales (RT) et entre les deux collecteurs de retombées humides à Créteil. 86

Figure 27. Valeurs moyennes des distributions métalliques (a) des particules émises (Emis CTC, n=2) et de celles récupérées (Cendres CTC, n=2) d'une centrale thermique à charbon(CTC) et (b) des particules récupérées et des cendres volantes analysées par nos soins (Cendre Cereve, n=8) provenant de deux centrales thermiques différentes avec représentation des écart types. 116

Figure 28. Evolution temporelle des flux (µg.m-2.j-1) de retombées atmosphériques d'Al, Si et Fe collectées de façon hebdomadaire entre janvier (J) et novembre (N) 2002 dans la fraction totale à Versailles, Créteil et Coulommiers avec représentation ( ) des principaux phénomènes sahariens. 122

Figure 29. Evolution temporelle des flux (µg.m-2.j-1) de retombées atmosphériques de Cr, Pb et Zr collectées de façon hebdomadaire entre juillet 2001 et novembre 2002 dans la fraction acido-soluble à Versailles, Créteil et Coulommiers. 124

Figure 30. Evolution temporelle des flux (µg.m-2.j-1) de retombées atmosphériques d'Al, Si et Fe collectées de façon mensuelle entre février et novembre 2002 dans la fraction totale (fraction insoluble et acido-soluble) à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers avec représentation ( ) des principaux phénomènes sahariens. 148

Figure 31. Evolution temporelle des flux (µg.m-2.j-1) de retombées atmosphériques de Cr, Zn et P collectées de façon mensuelle entre juillet 2001 et novembre 2002 dans la fraction acido-soluble à Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers avec représentation ( ) des principaux phénomènes sahariens. 149

Figure 32. Représentation sous forme de boîte à moustaches de la part relative (%) d'Al, Si et Fe contenue dans la fraction acido-soluble sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers lors de la collecte des retombées atmosphériques sur un pas de temps hebdomadaire (n = 35). 162

Figure 33. Flux annuels des retombées atmosphériques (mg.m-2.an-1) dans les fractions (a) insoluble et (b) acido-soluble sur les six sites de la région Ile-de-France durant l'année 2002. 165

Figure 34. Flux annuels de déposition atmosphériques (mg.m-2.an-1 ou µg.m-2.an-1) des éléments inorganiques déterminés sur six sites de la région parisienne dans la fraction acido-soluble. 166

Figure 35. Flux annuels de déposition atmosphériques (µg.m-2.an-1) de Ag, Li, Rb, Sr, Ti et Zr déterminés sur six sites de la région parisienne dans la fraction acido-soluble. 168

Figure 36. Valeurs moyennes (± écart type) des facteurs d'enrichissement (FE) calculés sur les sites de collecte (n = 6) en utilisant le Si comme élément de référence. 170

Figure 37. Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP) obtenus sur les axes 1 et 2 avec les flux de retombées atmosphériques hebdomadaires des fractions acido-soluble et insoluble d'Al, Si et Fe sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers. 172

Figure 38. Résultats de l'analyse en composantes principales suivant les axes 1 et 2 avec les flux de retombées atmosphériques totales hebdomadaires sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers. 173

Figure 39. Représentations de l'analyse en composantes principales par rapport aux axes 1-2 et 3-4 obtenus sur l'ensemble des sites de collecte hebdomadaire. 175

Figure 40. Evolution hebdomadaire du ratio Fe/Al sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre janvier et novembre 2002. La droite représente la valeur caractéristique de 0,52 (± 0,11) représentant les apports terrigènes (Chapitre II, paragraphe II.3.2). 176

Figure 41. Evolution hebdomadaire du ratio intermétallique K/Na sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre septembre 2001 et novembre 2002. La droite représente la valeur caractéristique de 0,036 de l'apport marin (Thurman, 1994). 177

Figure 42. Evolution hebdomadaire du ratio Cu/Sb sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers entre septembre 2001 et novembre 2002. La droite représentatif de la signature automobile (6,2) est représentée. 178

Figure 43. Teneurs métalliques médianes (µg.g-1) des échantillons d'aérosols provenant des différentes sources avec représentation des premiers et derniers déciles. 230

Figure 44. Projections de l'analyse en composantes principales (ACP) suivant les axes 1 et 2 (a) des variables actives et (b) des observations associées des teneurs métalliques des différents types d'aérosols urbains. 231

Figure 45. Valeurs du ratio Fe/Al en fonction des types d'échantillons considérés avec représentation par une droite du ratio caractéristique moyen obtenu pour les échantillons d'origine terrigène (0,52 ± 0,11) (Chapitre II, paragraphe II.3). 233

Figure 46. Valeurs des différents ratios intermétalliques déterminés à partir des teneurs en argent, cadmium et phosphore des échantillons provenant des différents types d'aérosols. 235

Figure 47. Valeurs des différents ratios intermétalliques déterminés à partir des teneurs en éléments inorganiques des échantillons provenant des différents types d'aérosols. 236

Figure 48. Projection des résultats du ratio Ag/Cd en fonction de P/Cd à deux échelles différentes pour les différents types d'aérosols. 237

Figure 49. Valeurs de différents doubles ratios en fonction du type d'aérosols. 238

Figure 50. Répartition des données de retombées atmosphériques obtenues pour les ratios Ag/Cd en fonction du P/Cd à Versailles, Créteil et Coulommiers. 240

Figure 51. Répartition des données de retombées atmosphériques obtenues pour les ratio Sr/Zn en fonction du Cu/Sb et du Na/Pb en fonction de K/Fe à Versailles, Créteil et Coulommiers. 241

Figure 52. Estimation des flux de déposition de plomb en France en 2001 (kg.km-2.an-1) par le modèle du programme EMEP. 252

Figure 53. Teneurs en Cu et Pb dans les mousses terrestres à l'échelle de la France (Losno et al., 2001). 253

ANNEXES

« Toute aventure humaine, quelque singulière qu'elle paraisse, engage l'humanité entière. »

- Jean-Paul Sartre -

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1. Flux de retombées atmosphériques ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) obtenues durant les périodes de collectes mensuelles et hebdomadaires sur l'ensemble des sites étudiés. 279

Annexe 2. Flux mensuels de retombées atmosphériques totales dans la fraction insoluble ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) entre janvier (J) et novembre (N) 2002 avec la comparaison statistique (rapports critiques) aux flux du site de Créteil. 287

Annexe 3. Flux mensuels de retombées atmosphériques totales dans la fraction acido-soluble ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) entre janvier (J) et novembre (N) 2002 avec la comparaison statistique (rapports critiques) aux flux du site de Créteil. 288

Annexe 4. Flux annuels de retombées atmosphériques totales dans la fraction acido-soluble ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) entre juillet 2001 et novembre 2002 obtenus avec les données de collecte mensuelle sur les sites de Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers. 289

Annexe 5. Facteurs d'enrichissement obtenus sur chacun des six sites de la région parisienne basés sur la composition de la croûte supérieure donnée par Wedepohl (1995) avec le Si comme élément de référence. 290

Annexe 6. Valeurs de projection des variables actives suivant les 6 axes obtenus par l'analyse en composante principale des données de collecte hebdomadaire sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers des fractions acido-solubles et insoluble de Al, Si et Fe. 291

Annexe 7. Valeurs de projection des variables actives suivant les 6 axes obtenus par l'analyse en composante principale des données de collecte hebdomadaire sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers de façon distincte. 292

Annexe 8. Valeurs de projection des variables actives suivant les 6 axes obtenus par l'analyse en composante principale des données de collecte hebdomadaire d'éléments traces sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers de façon commune. 293

Annexe 9. Article accepté pour publication dans la revue « La Houille Blanche » sur la caractérisation en hydrocarbures et métaux des stations de relevage de l'agglomération parisienne. 294

Annexe 10. Article en préparation pour publication dans « La Revue des Sciences de l'Eau » sur la caractérisation en hydrocarbures et métaux des eaux de lavage de la voirie de la ville de Paris. 311

Annexe 11. Teneurs en éléments inorganiques ($\mu g.g^{-1}$) des échantillons provenant des différentes usines d'incinération d'ordures ménagères. 327

Annexe 12. Teneurs en éléments inorganiques ($\mu g.g^{-1}$) des échantillons provenant des différents tunnels en vue de la caractérisation des sources automobiles. 329

Annexe 13. Teneurs en éléments inorganiques ($\mu g.g^{-1}$) des échantillons provenant des différentes usines d'incinération de boues de stations d'épuration. 330

Annexe 14. Teneurs en éléments inorganiques (µg.g^{-1}) des échantillons provenant des différentes centrales thermiques à charbon. 331

Annexe 15. Teneurs en éléments inorganiques (µg.g^{-1}) des échantillons provenant des différents types de sol. 332

Annexe 16. Valeurs de projection des variables actives suivant les 10 axes obtenus par l'analyse en composantes principales des données de teneurs métalliques des différents types d'aérosols de sources urbaines. 333

Annexe 17. Valeurs de projection des observations actives suivant les 10 axes obtenus par l'analyse en composantes principales des données de teneurs métalliques des différents types d'aérosols de sources urbaines. Voir la fin du tableau pour le descriptif des observations. 334

Annexe 1. Flux de retombées atmosphériques ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) obtenues durant les périodes de collectes mensuelles et hebdomadaires sur l'ensemble des sites étudiés.

Flux de retombées atmosphériques totales obtenus lors des collectes mensuelles : sites de Versailles et Chatou

VERAILLES		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
9-juil-01	6-août-01																											
6-août-01	3-sept-01																											
3-sept-01	1-oct-01																											
1-oct-01	29-oct-01	0.05		3.96	712	0.01	0.00	0.23	5.27		445	0.10	433	5.40	1597	2.79	139	2.22	0.2	-	0.25	-	0.31	3.09	1.17	1.51	34.95	0.00
29-oct-01	26-nov-01	0.02		4.17	507	0.03	0.00	0.16	5.46		139	0.10	211	4.75	1334	1.37	34	7.10	1.0	-	0.11	-	0.06	2.52	1.24	1.62	26.32	0.00
26-nov-01	24-déc-01	0.02		3.88	711	0.08	0.51	1.08	7.61		227	0.05	177	4.51	1458	2.59	31	4.53	0.8	800	0.64		1.03	3.31	1.48	1.05	23.22	1.86
24-déc-01	21-janv-02	0.10		2.83	325	0.02	0.05	0.32	4.92		100	0.04	197	1.78	1874	0.95	12	3.27	1.2	704	0.63		0.23	2.22	0.67	0.67	23.47	0.18
21-janv-02	18-févr-02	0.06	1568	7.18	881	0.10	0.02	0.55	5.79	622	198	0.11	364	7.62	2265	0.72	35	5.05	1.5	1454	2.01	3590	0.01	5.05	2.30	1.26	26.53	0.22
18-févr-02	15-mars-02	0.06	102	7.59	1402	0.17	0.43	2.28	8.14	194	389	0.14	600	8.91	4324	1.35	62	8.69	0.0	2271	1.09	148	1.29	7.40	2.85	1.47	47.03	0.74
15-mars-02	12-avr-02	0.05	338	6.86	1746	0.10	0.43	0.37	6.67	270	367	0.15	208	12.91	348	0.98	167	10.46	5.2	941	0.78	952	0.19	5.32	3.47	0.78	52.92	0.48
12-avr-02	10-mai-02	0.03	446	4.66	1019	0.09	0.17	0.58	6.13	284	399	0.09	362	10.63	2412	1.01	109	4.57	2.6	1077	0.14	1406	0.25	3.73	2.70	2.11	30.19	0.23
10-mai-02	7-juin-02	0.45	913	4.90	1025	0.09	0.22	1.25	5.56	426	336	0.12	285	10.16	1136	0.68	112	4.23	1.9	1662	1.13	2048	0.30	3.65	2.76	2.23	26.97	0.04
7-juin-02	5-juil-02	0.03	788	5.63	1487	0.11	0.37	2.96	4.64	385	419	0.16	263	11.57	780	1.72	137	5.15	0.6	537	0.00	1841	2.78	4.23	3.65	1.54	21.32	0.14
5-juil-02	2-août-02	0.01	281	4.30	1006	0.08	0.20	0.17	9.82	161	410	0.11	149	7.90	381	1.28	151	6.86	0.4	1077	0.00	970	2.28	2.54	1.57	1.08	29.20	0.06
2-août-02	30-août-02	0.04	346	3.95	1019	0.21	0.34	0.30	6.74	262	484	0.13	181	11.84	611	3.05	153	7.46	0.1	1458	0.08	1122	2.74	2.96	2.42	1.96	24.60	0.65
30-août-02	27-sept-02	0.06	146	5.79	1032	0.05	0.30	0.39	16.60	189	423	0.16	175	9.53	360	1.35	203	7.33	0.0	963	2.47	511	0.30	3.49	2.75	0.80	20.62	0.00
27-sept-02	25-oct-02	0.00	411	5.20	855	0.02	0.22	0.43	18.28	432	279	0.15	245	8.62	1050	0.92	102	6.79	1.8	1014	3.04	1593	2.69	3.59	2.43	1.25	19.68	0.00
25-oct-02	22-nov-02	0.37	472	3.47	514	0.15	0.08	0.08	7.02	343	200	0.17	333	10.29	3871	1.88	46	2.28	2.7	878	0.00	1782	0.00	2.83	2.46	1.29	19.29	0.00
CHATOU																												
16-juil	6-août	0.22		11.21	2836	0.13	0.60	1.77	10.13		375	0.64	460	22.65	974	2.15	11	7.95	1.5		2.41		0.76	9.18	8.87	2.56	47.81	0.10
6-août	3-sept	0.10		9.62	4026	0.30	0.26	0.54	12.62		4217	0.33	543	16.54	946	4.90	1437	6.10	1.3		0.23		0.00	10.12	3.99	2.02	64.66	0.00
3-sept	1-oct	0.43		16.10	10793	0.06	0.09	1.45	24.32		3439	0.26	985	10.38	2436	45.41	5	6.32	0.5		2.37		0.94	26.51	2.82	2.48	109.35	0.28
1-oct	29-oct	0.31		13.39	5613	0.14	0.56	0.78	18.30		1290	0.41	531	15.11	1964	1.85	571	30.30	1.3		0.09		0.20	13.73	7.36	2.17	54.29	0.00
29-oct	26-nov	0.07		5.85	1120	0.08	0.25	0.52	8.15		506	0.18	287	7.85	1613	1.93	140	5.52	1.0		0.45		0.10	4.22	2.38	1.90	25.53	0.00
26-nov	24-déc	0.03		5.91	1346	0.10	0.64	1.27	12.29		310	0.08	242	7.85	1911	3.38	18	5.19	1.3	1295	1.31		1.13	4.87	2.68	1.54	33.39	1.68
24-déc	21-janv	0.12		6.34	764	0.08	0.36	0.47	9.99		114	0.09	228	5.90	2187	1.21	16	9.22	2.3	1447	1.11		0.09	4.38	1.95	1.51	22.36	0.09
21-janv	18-févr	0.11	1039	7.50	1101	0.09	0.45	0.59	7.27	500	201	0.10	353	10.86	2181	0.89	40	5.52	0.7	1385	1.53	2396	0.44	5.64	2.45	0.93	28.58	0.08
18-févr	15-mars	0.47	520	9.29	1974	0.19	0.41	2.94	10.79	424	422	0.19	706	11.92	5263	1.77	68	8.22	1.6	2803	1.18	1451	1.39	8.48	4.08	1.59	59.03	0.71
15-mars	12-avr	0.07	451	8.62	2196	0.14	0.49	0.66	10.05	374	443	0.10	241	13.82	441	1.71	170	10.72	2.6	1500	1.11	1169	0.69	7.08	4.62	1.16	40.73	0.63
12-avr	10-mai	0.00	390	5.89	1830	0.10	0.33	0.80	6.81	279	657	0.13	361	11.84	1860	0.56	148	6.22	1.8	1200	0.71	1110	0.10	5.23	3.55	1.84	24.63	0.13
10-mai	7-juin	0.68	828	26.50	28330	0.20	1.33	1.14	81.15	489	8363	0.32	2105	16.44	4403	0.98	1949	6.79	8.4	5768	0.99	2043	0.26	71.40	3.31	3.09	69.62	0.42
7-juin	5-juil	0.00	1073	7.44	1916	0.10	0.31	3.65	8.80	543	435	0.16	288	14.26	879	1.24	176	5.89	0.8	789	0.14	2687	2.81	5.31	4.06	1.61	28.27	0.04
5-juil	2-août	0.22	309	14.49	9377	0.34	0.38	0.27	35.39	258	2865	0.16	716	15.78	825	1.16	1726	4.64	1.8	610	0.06	976	1.72	21.67	1.96	2.06	77.33	0.01
2-août	30-août	0.02	368	5.77	1245	0.14	0.08	0.38	9.38	307	635	0.14	217	13.13	928	2.53	307	10.00	0.1	1088	0.07	1161	2.15	3.88	2.40	2.15	35.30	0.99
30-août	27-sept	0.13	212	8.25	1558	0.07	0.31	0.66	23.53	249	751	0.22	278	11.17	608	1.10	461	54.68	1.8	1054	0.39	614	0.66	5.83	8.11	1.23	35.97	0.12
27-sept	25-oct	0.53	456	15.22	9959	0.23	0.34	0.91	32.04	421	293	0.24	406	13.35	1550	2.29	90	30.78	0.0	1887	2.03	1463	2.19	22.69	5.03	1.56	71.51	0.12
25-oct	22-nov	0.02	223	6.18	961	0.06	0.28	0.29	13.99	212	341	0.23	414	8.21	5030	1.49	40	15.99	0.4	1373	0.00	653	1.08	4.71	2.52	0.82	24.27	0.00

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Flux de retombées atmosphériques totales obtenus lors des collectes mensuelles : sites de Paris et Thiais

PARIS		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
16-juil	6-août																											
6-août	3-sept																											
3-sept	1-oct																											
1-oct	29-oct																											
29-oct	26-nov																											
26-nov	7-janv	0.18		19.90	2644	0.00	0.96	2.10	28.79		209	22.53	316	8.55	2601	3.03	1	19.62	1.62	0	4.25		1.50	16.67	4.92	1.91	70.66	8.27
7-janv	21-janv	0.23		17.91	3143	0.18	0.72	1.49	31.54		194	0.15	287	8.21	2416	3.42	20	16.30	1.97	2825	2.91		1.24	15.96	4.79	2.52	76.12	0.57
21-janv	18-févr	0.34	1688	28.80	3824	0.13	1.27	1.47	33.52	1034	281	0.40	502	14.62	2427	1.70	43	27.31	2.41	2279	3.49	4227	0.68	15.90	8.27	1.72	101.46	0.31
18-févr	15-mars	0.08	662	32.37	4740	0.28	1.41	4.15	37.85	768	431	0.33	840	16.23	6033	6.10	38	45.12	2.89	3695	4.01	1661	2.21	22.54	9.97	3.94	152.12	0.99
15-mars	12-avr	0.10	374	27.79	4535	0.28	0.90	1.68	31.16	506	286	0.20	310	19.92	472	1.66	73	26.94	0.34	1916	2.78	775	1.45	14.83	7.47	1.53	118.60	2.25
12-avr	10-mai	0.31	1016	24.31	4650	0.20	0.75	2.09	30.83	841	493	0.28	466	17.56	2227	1.64	99	29.64	2.38	1551	2.47	3337	0.54	13.07	8.65	2.51	104.03	0.19
10-mai	7-juin	0.05	1672	30.04	6270	0.21	1.81	3.04	40.12	1206	421	0.32	551	21.36	1897	12.48	100	34.06	5.39	3704	3.44	4448	1.04	21.77	9.71	8.07	170.30	0.42
7-juin	5-juil	2.28	1509	27.85	5977	0.28	0.91	6.13	42.11	1009	1366	0.50	561	23.33	1062	4.72	170	33.25	2.99	955	1.71	3468	3.25	18.06	10.18	3.11	127.65	0.13
5-juil	30-août	0.11	512	18.43	3307	0.20	0.94	1.22	26.15	715	286	0.23	219	14.46	518	2.58	70	25.96	0.03	877	0.65	1581	1.76	11.48	6.19	2.22	91.51	0.27
2-août	30-août	0.11	512	18.43	3307	0.20	0.94	1.22	26.15	715	286	0.23	219	14.46	518	2.58	70	25.96	0.03	877	0.65	1581	1.76	11.48	6.19	2.22	91.51	0.27
30-août	27-sept	0.45	653	19.54	9641	0.15	0.89	1.85	55.74	676	484	0.42	322	18.70	765	9.40	168	28.45	1.28	1601	2.26	2103	1.34	21.62	8.29	1.78	251.39	0.17
27-sept	22-oct	0.17	551	21.24	3788	0.16	0.73	1.76	54.29	672	274	0.31	2742	15.65	1093	3.02	64	26.90	1.72	1579	1.92	1828	1.34	11.86	7.34	2.75	137.32	2.08
22-oct	22-nov	0.58	458	19.88	2561	0.14	0.40	1.29	39.54	591	283	0.34	581	10.63	6632	1.98	9	22.89	0.06	2288	1.13	1282	1.35	15.08	5.32	1.85	202.27	0.00
THIAIS																												
16-juil	6-août																											
6-août	10-sept																											
10-sept	2-oct	0.19		8.43	1425	1.67	0.69	11.12	118.48		199	0.13	228	9.34	1214	18.49	14	10.42	0.00	0	3.73		1.34	4.35	13.42	1.92	2062.28	0.00
2-oct	29-oct	0.00		10.09	1408	0.09	0.36	0.52	15.90		215	0.17	240	8.25	1087	1.74	63	9.91	0.00	0	0.13		0.08	4.06	3.64	1.75	44.49	0.00
29-oct	26-nov	0.08		14.17	2450	0.15	0.50	0.99	16.23		702	0.36	391	11.00	2016	2.16	91	8.83	0.39	0	1.00		0.20	9.78	5.49	2.45	57.21	0.00
26-nov	7-janv	0.09		9.20	1421	0.07	0.82	1.81	13.95		146	0.10	226	6.88	1783	5.66	24	5.57	0.36	1780	2.60		1.75	6.11	3.81	1.96	23.17	3.19
7-janv	21-janv	0.12		7.67	1180	0.12	0.32	0.52	15.61		214	0.10	343	5.76	3043	2.30	24	7.31	1.68	2107	1.50		0.55	4.62	2.31	1.59	37.89	0.30
21-janv	18-févr	0.11	2383	16.34	2255	0.10	0.70	1.20	15.14	1087	320	0.24	487	14.21	2468	1.12	81	7.27	0.59	2486	0.28	5606	0.66	10.19	6.42	2.25	36.16	0.26
18-févr	15-mars	0.14	430	17.74	2364	0.08	0.75	2.66	12.96	385	351	0.17	613	11.25	4317	1.70	54	9.19	0.77	2658	1.76	1005	1.74	8.80	5.20	1.84	53.39	0.64
15-mars	12-avr	0.09	611	12.50	2806	0.27	0.46	0.90	15.61	559	287	0.17	260	15.91	390	2.02	92	14.11	0.44	1368	1.93	1778	0.98	8.22	5.92	1.62	80.77	5.14
12-avr	10-mai	0.17	612	13.46	2700	0.15	0.54	1.39	20.10	513	653	0.22	461	15.84	2333	1.16	164	8.56	2.90	1983	1.35	1648	0.22	7.69	6.75	2.41	43.50	0.19
10-mai	7-juin	0.41	1202	23.98	12402	0.31	0.85	3.03	45.16	702	5161	0.31	1118	28.99	2799	1.98	2438	6.96	2.87	3148	0.70	2800	1.30	25.37	5.87	2.68	108.25	0.26
7-juin	5-juil	0.00	1914	15.96	3835	0.30	0.70	6.24	19.65	1024	1680	0.30	478	22.83	886	2.28	483	10.33	1.51	1124	0.30	4925	3.10	10.09	8.93	2.58	53.69	0.18
5-juil	2-août	0.11	404	17.95	7707	0.16	0.40	0.81	29.26	361	1979	0.25	487	14.66	999	2.10	710	7.36	1.64	547	0.05	1300	1.01	19.46	5.16	1.71	54.52	0.29
2-août	30-août	0.04	161	10.24	1839	0.15	0.36	0.66	13.89	372	288	0.20	184	12.62	643	1.67	267	7.65	0.00	1017	0.13	375	2.10	5.00	4.73	2.13	33.26	0.38
30-août	27-sept	0.55	334	14.98	4173	0.10	0.85	0.97	40.06	407	1531	0.28	550	16.37	511	0.93	839	11.36	2.69	1564	1.65	1070	0.52	13.04	6.44	1.76	54.09	0.02
27-sept	25-oct	0.00	567	10.24	1853	0.10	0.40	0.74	37.37	472	505	0.25	366	14.14	1460	1.19	381	4.51	0.00	1491	2.62	1826	3.20	6.40	4.60	1.74	35.79	0.22
25-oct	22-nov	0.49	317	8.01	1386	0.05	0.36	0.61	17.31	284	156	0.18	300	5.92	3126	0.92	16	3.27	4.75	1262	0.00	956	0.57	4.47	2.57	1.03	30.29	0.00

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Flux de retombées atmosphériques totales obtenus lors des collectes mensuelles : sites de Créteil et Coulommiers

CRETEIL		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
16-juil	6-août	0.25		24.78	4578	0.62	0.97	2.23	23.31		609	0.76	590	28.77	1486	4.18	74	12.64	1.73		2.68		1.64	14.68	12.09	3.47	94.45	0.00
6-août	3-sept	0.22		16.22	2807	0.00	0.40	1.66	15.56		345	0.39	319	15.31	1023	2.04	0	4.69	1.09		2.96		0.61	7.45	8.15	1.79	51.46	0.30
3-sept	1-oct	0.11		20.52	2677	0.00	0.42	1.55	27.16		431	0.27	359	11.56	1768	1.35	0	7.58	1.53		5.29		0.74	8.38	3.91	1.88	78.30	0.32
1-oct	29-oct	0.01		19.87	2899	0.20	0.90	1.22	28.09		457	0.45	382	14.17	1408	2.04	108	13.08	0.17		0.76		0.31	8.09	9.65	2.32	54.21	0.03
29-oct	26-nov	0.11		20.64	2911	0.16	0.74	1.50	30.48		408	0.56	625	16.31	3588	3.15	45	11.09	0.50		2.58		0.10	12.47	7.00	3.55	62.19	0.00
26-nov	7-janv	0.14		13.89	1833	0.11	0.85	1.69	23.56		207	0.15	322	9.70	2718	2.90	31	8.73	0.24	2037	2.46		1.36	8.23	5.43	1.97	33.74	2.84
7-janv	21-janv	0.13		13.29	1845	0.15	0.71	0.90	26.87		187	0.16	347	8.45	2894	2.12	26	7.96	3.28	2051	2.23		0.76	6.65	5.65	2.01	50.03	0.46
21-janv	18-févr	0.13	2393	20.78	4034	0.18	0.69	0.87	28.46	1296	343	0.24	593	17.72	3199	2.84	70	9.59	2.55	2121	2.15	5845	0.48	13.76	7.22	2.09	114.11	0.44
18-févr	15-mars	0.16	349	22.90	4283	0.26	1.11	3.49	33.01	607	946	0.41	931	18.31	7505	3.16	57	11.80	5.57	2677	2.15	534	1.43	13.89	11.21	2.44	85.01	0.95
15-mars	12-avr	0.08	483	18.90	4847	0.41	1.23	1.26	36.02	590	1123	0.23	540	25.84	625	1.67	678	14.47	0.93	1835	1.20	1036	0.95	13.86	10.11	1.87	97.08	0.65
12-avr	10-mai	0.07	1391	21.78	4366	0.26	0.98	2.08	34.85	1164	673	0.39	638	23.01	3354	2.41	112	18.22	2.76	1891	3.31	4468	0.55	12.27	10.20	2.99	70.28	0.23
10-mai	7-juin	0.24	1444	18.21	3431	0.19	0.85	2.04	27.16	996	391	0.26	514	18.35	1866	1.52	101	10.17	3.95	1771	1.55	3712	0.42	9.62	10.08	2.46	59.01	0.17
7-juin	5-juil	0.03	1484	21.20	5130	0.25	1.28	4.77	33.16	1000	447	0.41	462	24.51	1016	17.62	113	14.07	2.52	941	1.31	3363	3.49	12.30	11.35	2.80	86.20	0.39
5-juil	2-août	0.10	662	9.33	2191	0.07	0.58	0.89	6.66	469	286	0.72	154	10.17	156	1.27	70	3.56	1.70	167	0.12	1439	0.79	6.77	27.51	1.94	21.66	1.05
2-août	30-août	0.01	616	15.97	2685	0.19	0.81	1.51	24.75	613	480	0.37	281	17.16	811	1.82	200	11.82	0.23	1576	1.36	1621	3.47	8.66	12.51	3.11	53.52	3.59
30-août	27-sept	0.15	1134	17.42	3229	0.18	0.95	1.86	72.31	1239	1983	0.45	582	25.20	774	1.27	449	67.02	2.28	1249	1.68	3400	3.92	11.29	10.74	2.52	78.87	0.02
27-sept	25-oct	0.33	958	18.33	3047	0.17	0.91	1.28	63.89	819	913	0.40	507	17.59	1688	2.24	434	15.26	0.20	1960	2.71	2974	1.96	13.06	9.58	2.54	59.38	0.00
25-oct	22-nov	0.26	256	13.10	2017	0.06	0.38	1.04	27.68	316	332	0.39	578	9.48	6296	1.87	27	5.26	3.45	1505	1.03	554	0.90	7.89	6.54	2.05	45.30	1.08
COULOMMIERS																												
16-juil	6-août	0.97		8.57	2441	0.27	0.25	1.80	4.84		686	0.33	379	19.88	1258	5.58	188	0.87	0.77		1.31		0.78	7.34	3.22	2.18	57.57	0.00
6-août	3-sept	0.16		4.80	1950	0.16	0.41	0.89	2.54		295	0.27	233	11.49	542	7.00	72	1.26	0.49		0.47		0.58	4.81	3.67	1.57	32.54	0.00
3-sept	1-oct	0.27		22.16	10936	0.66	0.75	1.15	23.71		14460	0.72	1890	35.88	4222	4.67	6279	4.27	3.47		0.65		0.22	32.22	8.28	5.50	169.35	0.05
1-oct	29-oct	0.00		5.28	1796	0.18	0.40	0.16	6.57		2167	0.16	362	16.15	1316	2.58	750	5.71	2.19		0.05		0.19	5.76	2.23	2.14	73.25	0.00
29-oct	26-nov	0.06		6.24	2382	0.15	0.38	0.43	5.24		1268	0.26	464	13.79	2619	5.14	248	4.38	1.31		0.02		0.05	6.71	3.03	2.49	40.19	0.00
26-nov	7-janv	0.07		1.90	399	0.08	0.58	1.18	2.84		96	0.03	127	3.05	1038	2.06	18	2.59	0.56	717	0.63		1.11	2.07	1.00	1.10	11.35	2.33
7-janv	21-janv	0.22		6.49	1059	0.21	0.24	1.16	4.51		855	0.14	707	6.07	6410	1.70	146	5.67	2.73	2306	3.40		0.18	7.41	1.75	2.27	61.46	0.46
21-janv	18-févr	0.13	2175	8.44	1899	0.03	0.72	0.71	2.75	841	287	0.13	409	12.87	2074	1.32	72	4.08	1.22	1460	1.65	5601	0.20	8.37	3.40	1.32	44.82	0.22
18-févr	15-mars	0.14	419	5.33	1493	0.09	0.27	1.82	3.91	262	361	0.12	491	9.55	3205	1.85	60	2.74	0.14	1437	0.53	1237	1.30	6.44	2.84	1.35	27.34	0.76
15-mars	12-avr	0.25	659	9.24	4740	0.49	0.71	0.48	10.00	449	2976	0.17	510	28.83	1546	0.88	1424	9.28	3.48	1594	0.13	2002	0.94	11.20	4.12	0.98	84.32	0.63
12-avr	10-mai	0.04	619	6.34	2011	0.17	0.37	0.74	6.15	386	644	0.19	437	14.99	2434	1.60	163	17.42	3.67	1534	0.15	1808	0.10	6.69	3.77	1.84	45.13	0.10
10-mai	7-juin	0.00	917	4.25	1537	0.07	0.22	0.77	4.01	396	386	0.11	265	9.78	767	0.76	138	3.71	3.11	1333	0.10	2393	0.27	4.35	3.04	1.46	28.76	0.15
7-juin	5-juil	0.31	1509	7.34	2312	0.13	0.49	2.99	5.18	663	484	0.23	323	16.78	600	1.76	163	4.36	0.75	1074	0.00	3594	2.28	6.24	5.62	1.82	22.04	0.23
5-juil	2-août	0.02	373	4.61	1733	0.07	0.17	0.33	9.56	217	1263	0.11	193	11.27	289	1.55	415	3.85	0.81	197	0.38	1203	1.05	4.83	2.16	0.96	26.21	0.35
2-août	30-août	0.00	387	10.30	7101	0.30	0.54	0.52	41.93	287	38697	0.32	4081	75.91	3164	2.63	10024	4.85	18.14	4751	0.43	1313	2.91	19.41	2.35	8.21	104.19	6.92
30-août	27-sept	0.11	585	12.59	5061	0.13	0.31	0.39	69.65	379	26968	0.28	2347	44.65	1579	1.06	5885	4.13	8.73	3432	0.67	1986	0.27	14.08	2.53	2.66	120.04	0.16
27-sept	25-oct	0.57	363	4.36	1974	0.11	0.07	0.35	17.13	235	356	0.16	260	8.11	1140	1.88	108	5.33	0.70	1151	2.19	1339	0.77	5.46	2.05	1.19	28.90	0.00
25-oct	22-nov	0.46	178	2.71	994	0.04	0.14	0.05	5.56	47	334	0.16	378	9.86	3767	0.54	105	2.56	5.49	975	0.33	574	0.23	3.87	0.78	0.84	19.64	0.00

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Flux de retombées atmosphériques totales obtenus lors des collectes hebdomadaires : site de Versailles

		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
01-oct-01	08-oct-01	0.02		10.54	951	0.24	1.32	1.03	7.66		531	0.41	307	56.83	1467	1.77		3.81	0.61		4.30		0.85	3.23	8.84	4.07	50.86	0.20
08-oct-01	15-oct-01	0.13		5.00	843	0.10	0.75	1.19	5.44		441	0.85	497	8.09	2917	1.36		3.08	0.75		0.57		0.81	3.40	8.49	1.77	38.46	0.51
15-oct-01	22-oct-01	0.81		4.95	886	0.00	0.00	0.76	6.58		82	0.18	185	8.09	753	1.20		0.11	0.64		6.42		0.97	3.05	3.03	1.23	36.47	0.13
22-oct-01	29-oct-01	0.15		4.51	2403	0.00	0.00	0.19	5.94		133	0.26	271	9.41	1082	2.14		0.50	1.59		2.85		1.84	8.69	1.29	1.06	39.26	0.13
29-oct-01	05-nov-01	0.13		2.71	653	0.00	0.55	0.14	13.22		62	0.08	99	4.51	560	46.97		1.81	2.08		2.45		1.13	2.33	0.84	0.95	34.41	0.07
05-nov-01	12-nov-01	0.16		6.69	869	0.00	0.00	0.23	6.47		273	0.17	484	6.83	3914	3.65		3.11	2.71		2.49		1.51	4.74	1.36	1.98	65.37	0.00
12-nov-01	19-nov-01	0.08		3.68	456	0.04	0.82	1.17	9.12		238	0.04	116	3.87	639	4.26	101	5.71	5.29	971	2.26		3.76	2.44	2.04	2.03	22.65	15.96
19-nov-01	26-nov-01	0.18		6.11	607	0.08	1.28	1.52	9.49		204	0.04	170	5.22	932	6.93	30	6.51	5.31	1017	1.45		2.89	3.18	2.40	2.11	42.96	5.25
26-nov-01	03-déc-01	0.07		4.83	401	0.15	1.76	2.59	10.44		270	0.06	224	6.80	1836	7.42	44	5.02	5.64	906	2.28		3.64	3.06	2.70	2.09	43.41	7.55
03-déc-01	10-déc-01	0.12		4.42	607	0.08	0.83	1.32	9.10		372	0.09	187	7.61	1817	4.78	30	6.30	2.97	737	2.10		2.32	4.00	2.87	1.35	36.29	3.37
10-déc-01	17-déc-01	0.04		4.01	594	0.04	0.62	1.90	5.70		33	0.03	44	3.38	135	2.91	13	6.58	2.09	366	1.12		1.77	2.35	1.77	1.01	16.14	2.25
17-déc-01	24-déc-01	0.04		4.02	575	0.12	0.92	1.88	9.83		209	0.05	193	3.96	1874	6.83	18	5.64	4.72	776	1.73		1.99	3.08	1.61	1.80	28.85	3.37
24-déc-01	07-janv-02	0.04		2.64	266	0.08	1.09	3.79	6.19		115	0.03	135	2.46	1398	5.00	23	4.39	3.45	608	1.24		2.53	2.30	1.60	1.43	29.42	4.61
07-janv-02	14-janv-02	0.06		2.92	270	0.05	0.69	2.27	6.84		59	0.02	47	2.55	529	3.25	12	3.98	3.66	690	1.06		2.29	1.62	1.11	1.21	16.46	2.84
14-janv-02	21-janv-02	0.15	98	3.40	423	0.17	0.16	0.44	10.30	99	363	0.08	457	1.92	4028	5.47	38	4.32	3.69	947	1.39	348	1.02	3.45	0.81	0.77	45.71	0.44
21-janv-02	28-janv-02	0.15	24	3.28	482	0.05	0.08	0.45	2.52	69	179	0.05	322	2.54	2739	1.66	24	2.28	2.17	451	1.29	27	0.47	2.88	0.69	0.38	52.11	0.23
28-janv-02	04-févr-02	0.14	49	2.55	360	0.02	0.05	0.38	10.15	61	95	0.03	105	4.29	696	0.63	13	2.20	1.27	248	1.17	122	0.02	1.62	0.76	0.32	15.40	0.05
04-févr-02	11-févr-02	0.12	72	3.16	361	0.04	0.10	1.46	2.81	78	160	0.04	267	2.20	2127	0.87	13	5.19	0.62	937	3.77	227	0.99	2.58	0.46	0.74	23.38	0.06
11-févr-02	18-févr-02	0.12	444	19.69	2165	0.33	0.47	1.09	12.79	359	294	0.22	480	20.23	1731	2.21	44	12.12	4.85	3426	3.52	484	1.91	12.90	5.09	3.27	65.25	0.45
18-févr-02	25-févr-02	0.08	180	3.93	674	0.03	0.15	0.55	4.03	137	483	0.11	934	3.37	8608	1.01	38	3.23	3.99	1946	2.46	668	0.17	6.29	1.10	1.08	41.76	0.31
25-févr-02	04-mars-02	0.00	189	7.48	1193	0.27	0.56	1.85	8.08	238	362	0.17	686	6.68	5259	2.84	66	15.35	5.19	1461	1.19	602	1.71	7.59	1.65	1.63	69.43	2.20
04-mars-02	11-mars-02	0.04	194	3.64	518	0.06	0.11	1.84	4.79	173	118	0.02	106	3.06	559	2.03	27	6.47	5.50	431	0.80	1002	1.55	2.82	1.31	0.48	30.46	0.86
11-mars-02	15-mars-02	0.74	1767	21.65	3757	0.42	0.65	6.36	23.48	1078	689	0.32	441	24.93	579	3.62	315	17.54	14.30	4755	2.30	4392	5.01	14.35	12.22	3.29	142.13	2.35
15-mars-02	29-mars-02	0.03	239	6.76	1107	0.23	0.30	5.71	6.95	237	220	0.03	146	6.28	525	2.62	77	15.28	9.33	1054	0.37	839	3.07	5.23	1.76	0.77	68.90	1.16
29-mars-02	12-avr-02	0.00	501	6.65	1894	0.24	0.26	0.59	6.90	367	407	0.11	193	14.95	251	0.70	262	6.06	3.62	732	0.68	1667	0.50	4.93	3.77	0.79	31.41	0.47
12-avr-02	19-avr-02	0.22	253	4.69	1459	0.21	0.19	0.95	16.61	231	359	0.10	204	11.37	898	11.46	123	5.09	6.56	644	0.75	998	0.65	3.68	4.01	1.60	128.69	15.14
19-avr-02	26-avr-02	0.14	206	6.39	1139	0.11	0.21	0.56	5.35	184	280	0.08	92	8.32	831	7.81	122	4.45	5.07	395	0.23	768	0.69	2.97	2.14	0.87	76.25	0.79
26-avr-02	03-mai-02	0.08	641	9.84	1858	0.17	0.05	1.40	7.25	358	1101	0.15	994	16.03	7458	0.54	212	3.81	7.39	2596	1.51	1866	0.61	7.56	3.03	4.36	50.64	0.34
03-mai-02	10-mai-02	0.29	376	3.94	699	0.08	0.15	0.59	5.95	241	143	0.06	144	6.81	666	2.32	52	4.52	3.84	1896	0.16	1020	0.56	2.76	2.27	1.70	28.05	0.23
10-mai-02	17-mai-02	0.23	413	4.35	785	0.15	0.18	0.84	5.45	236	493	0.07	266	7.29	1381	1.74	110	4.84	3.79	2381	1.09	1206	0.29	2.61	1.58	1.90	42.97	0.19
17-mai-02	24-mai-02	0.00	1387	6.09	1442	0.00	0.42	1.80	5.46	534	455	0.00	310	12.63	728	0.63	203	2.80	5.32	974	1.23	3049	0.68	5.05	3.88	1.95	30.85	6.03
24-mai-02	31-mai-02	0.00	108	3.05	711	0.01	0.06	4.23	4.55	130	1004	0.00	372	6.02	2293	1.97	389	1.04	4.74	548	0.76	353	1.49	2.45	1.21	1.21	40.42	0.43
31-mai-02	07-juin-02	0.00	1368	7.55	1655	0.28	0.46	1.50	12.22	611	451	0.19	314	12.59	402	4.00	188	7.87	5.01	2484	0.00	2839	6.21	5.51	3.64	2.58	60.33	28.26
07-juin-02	14-juin-02	0.02	162	2.41	580	0.09	0.25	2.54	4.58	145	260	0.07	214	5.14	622	6.08	124	4.43	4.43	771	0.00	655	3.47	1.74	1.47	0.66	25.16	1.16
14-juin-02	21-juin-02	0.03	9978	13.64	3936	0.29	0.79	3.93	12.11	3889	2263	0.36	750	40.63	857	3.07	945	11.66	5.12	2212	0.23	28092	5.22	11.15	8.69	4.60	79.91	1.38
21-juin-02	28-juin-02	0.41	875	4.46	3124	0.20	0.32	3.40	9.23	642	11326	0.20	726	34.47	250	6.27	1501	5.75	7.15	729	0.00	3989	2.60	6.50	2.13	1.67	42.79	1.14
28-juin-02	05-juil-02	0.13	488	13.53	4125	0.24	0.49	7.82	45.65	482	474	0.25	440	18.93	2626	9.14	331	11.96	4.79	2351	1.22	1431	4.53	9.87	7.92	1.91	104.17	1.31
05-juil-02	12-juil-02	0.28	232	3.22	625	0.06	0.19	7.84	6.14	152	405	0.09	109	5.65	433	2.59	154	6.34	19.31	1955	1.16	894	5.54	1.99	1.00	1.27	38.91	0.48
12-juil-02	19-juil-02	0.20	228	2.52	980	0.14	0.21	14.50	5.74	229	482	0.02	121	5.95	312	4.63	145	10.41	12.09	1681	0.00	905	7.70	3.19	0.91	0.80	33.53	0.11
19-juil-02	26-juil-02	0.31	275	3.77	889	0.06	0.14	0.08	6.40	193	416	0.14	106	6.08	337	2.44	184	4.59	8.97	402	0.35	1494	0.59	2.33	1.11	0.49	50.29	0.30
26-juil-02	02-août-02	0.26	148	4.06	761	0.03	0.12	0.00	35.33	90	747	0.12	139	4.50	244	1.15	345	4.08	7.50	79	0.42	839	0.51	2.16	0.61	0.33	14.36	0.14
02-août-02	16-août-02	0.11	254	3.19	663	0.04	0.31	0.12	9.17	205	543	0.15	133	8.06	392	4.80	216	3.45	3.47	516	0.35	1135	0.28	2.05	1.77	0.83	13.66	0.00
16-août-02	30-août-02	0.25	589	6.51	1580	0.20	0.25	0.43	13.42	372	1488	0.28	293	16.87	1116	2.73	370	10.63	3.81	1839	0.53	1838	0.55	4.58	2.51	3.05	43.54	0.01
30-août-02	06-sept-02	0.28	384	12.74	5705	1.05	0.83	0.46	45.42	314	23280	0.55	1735	41.85	3438	3.92	7264	12.51	16.35	2996	0.26	2005	0.43	10.18	3.02	3.25	157.16	0.37
06-sept-02	13-sept-02	0.22	142	4.05	939	0.17	0.32	0.39	24.40	141	1508	0.25	237	9.29	801	17.04	796	3.89	8.78	585	0.00	603	0.62	2.92	1.47	0.85	30.92	0.38
13-sept-02	20-sept-02	0.18	729	7.44	2835	0.12	1.07	0.55	25.04	621	12289	0.59	597	25.86	7812	3.71	5626	9.06	14.02	5036	1.60	3724	2.13	4.03	5.33	1.69	38.27	0.40
20-sept-02	27-sept-02	0.08	111	4.42	550	0.04	0.36	0.24	10.17	108	253	0.11	133	5.05	404	2.08	113	9.15	7.53	564	1.70	613	1.65	1.81	1.52	0.47	20.51	0.17
27-sept-02	11-oct-02	0.25	235	5.28	910	0.05	0.12	0.36	13.64	211	250	0.11	139	6.44	295	1.56	119	5.41	2.53	615	0.48	947	1.35	3.18	2.20	0.63	17.26	0.04
11-oct-02	18-oct-02	0.00	343	5.54	843	0.04	0.39	0.41	19.93	215	567	0.25	348	7.92	1948	2.78	182	9.24	2.99	1372	0.68	1288	2.07	3.67	2.53	1.75	66.03	0.00
16-oct-02	25-oct-02	0.44	275	6.72	581	0.07	0.94	0.05	13.15	200	291	0.21	305	5.40	1644	2.59	132	8.31	23.09	1472	11.14	1126	2.91	2.97	0.93	1.45	22.30	0.00
25-oct-02	08-nov-02	0.62	158	2.42	569	0.03	0.05	0.12	6.97	137	490	0.17	503	3.41	5813	1.23	95	0.86	6.85	997	0.00	530	0.58	3.38	0.70	0.54	12.12	0.00
08-nov-02	22-nov-02	0.03	157	2.30	432	0.07	0.15	0.11	6.29	111	137	0.13	154	2.80	1815	0.99	22	3.02	8.37	673	0.31	390	0.53	1.96	0.85	0.72	17.78	0.00

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Flux de retombées atmosphériques totales obtenus lors des collectes hebdomadaires : site de Créteil

		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
16-juil-01	23-juil-01	0.04		3.16	597	0.19	0.09	0.19	3.11		109	0.07	132	2.58	932	0.52		2.39	0.10		0.59		0.15	1.86	0.97	0.42	23.60	0.19
23-juil-01	30-juil-01	0.06		4.42	853	0.16	0.17	0.30	5.14		89	0.11	66	5.30	78	0.86		3.32	0.00		0.60		0.17	2.67	2.10	0.57	25.10	0.13
30-juil-01	06-août-01	0.16		5.46	1087	0.14	0.28	0.59	3.40		141	0.23	155	4.62	231	1.14		2.28	0.41		0.22		0.35	3.73	3.21	1.01	27.37	0.13
03-sept-01	10-sept-01	0.09		6.25	888	0.00	0.12	0.79	8.76		73	0.10	114	3.38	530	1.16		1.73	0.18		1.80		0.28	2.72	1.80	0.50	22.93	2.60
10-sept-01	17-sept-01	0.12		14.11	2499	0.02	0.21	1.36	11.89		313	0.34	365	5.61	2429	6.53		3.63	0.21		2.12		0.70	6.36	3.57	1.40	61.82	1.93
17-sept-01	24-sept-01	0.08		2.92	476	0.02	0.07	0.21	4.17		58	0.04	52	1.81	360	0.52		1.56	0.00		0.94		0.31	2.40	0.53	0.38	35.76	0.30
24-sept-01	01-oct-01	0.09		2.25	470	0.02	0.07	0.48	4.14		132	0.04	36	1.49	362	9.75		0.36	0.40		0.79		0.34	2.18	0.35	0.24	48.53	0.12
01-oct-01	08-oct-01	0.17		20.85	3178	0.30	1.14	1.62	29.99		551	0.40	496	15.58	2852	5.70		12.01	0.00		6.61		1.96	8.70	6.84	2.56	98.36	1.06
08-oct-01	15-oct-01	0.16		14.53	2609	0.14	0.69	0.99	16.36		199	0.30	218	11.07	454	1.19		6.61	0.86		1.68		1.05	6.37	7.43	1.40	52.73	0.61
15-oct-01	22-oct-01	0.72		15.64	2171	0.00	0.37	1.29	22.17		60	0.56	253	12.55	377	7.39		2.17	1.13		9.72		1.32	6.77	15.54	3.03	95.30	0.86
22-oct-01	30-oct-01	0.32		15.26	2005	0.00	0.36	1.01	21.41		110	0.23	360	9.67	1474	1.06		6.69	2.03		4.94		1.54	5.69	3.95	1.72	59.40	0.31
30-oct-01	05-nov-01	0.30		13.18	2320	0.00	0.37	1.33	16.17		161	0.33	294	11.60	1092	1.19		4.13	2.98		2.23		1.74	7.07	6.52	1.46	51.36	0.73
05-nov-01	12-nov-01	0.30		28.46	3717	0.00	1.10	1.85	38.49		409	0.73	961	19.20	6318	2.16		12.84	3.66		6.68		1.39	16.04	8.78	5.59	135.62	0.56
12-nov-01	19-nov-01	0.17		10.03	1402	0.00	0.33	0.93	9.00		29	0.24	156	8.06	586	1.17		3.92	1.10		3.59		0.26	7.61	3.96	1.25	54.53	0.27
19-nov-01	26-nov-01	0.09		20.74	2326	0.25	1.59	2.35	32.52		284	0.19	310	12.46	1636	7.67	43	10.84	2.96	1865	3.25		3.15	9.11	7.66	3.68	74.14	5.62
26-nov-01	03-déc-01	0.11		18.60	1788	0.19	2.27	3.04	33.64		237	0.15	335	9.86	2223	7.04	33	13.34	3.65	1984	3.90		3.65	7.13	5.70	3.68	66.38	6.50
03-déc-01	10-déc-01	0.32		14.86	1841	0.11	1.26	2.00	18.95		235	0.15	415	10.80	3023	4.35	33	10.19	3.81	1426	3.18		2.69	8.14	4.96	1.89	48.46	3.77
10-déc-01	17-déc-01	0.09		6.60	1513	0.08	0.76	1.99	6.71		47	0.06	86	6.25	252	3.18	19	4.82	3.03	428	1.04		1.88	7.63	2.97	0.99	23.71	2.82
17-déc-01	07-janv-02	0.10		12.79	1308	0.15	0.97	2.63	24.15		197	0.14	301	8.42	3181	3.96	20	6.30	0.86	1958	2.68		1.91	6.29	5.34	2.31	32.46	3.69
07-janv-02	14-janv-02	0.11		8.38	1253	0.10	0.84	2.13	12.91		122	0.10	104	6.83	903	3.49	33	4.58	2.32	1810	1.53		2.00	4.10	5.25	1.75	34.84	2.68
14-janv-02	21-janv-02	0.20	173	17.14	1886	0.27	0.70	1.76	26.95	657	250	0.16	513	8.95	4130	5.30	119	10.99	3.68	1798	2.76	434	1.36	7.55	3.80	2.10	61.16	1.03
21-janv-02	28-janv-02	0.33		18.26	2986	0.16	0.43	1.60	30.56		365	0.18	656	11.29	5084	13.36	75	10.84	6.31	1395	1.87		0.57	9.05	5.61	1.47	78.99	0.40
28-janv-02	04-févr-02	0.11		11.75	2735	0.11	0.52	0.53	17.49		187	0.13	256	9.69	1243	0.88	43	7.53	2.29	572	1.52		0.24	6.64	5.81	0.82	54.38	0.25
04-févr-02	11-févr-02	0.18	583	18.52	2675	0.18	0.34	1.52	30.16	761	343	0.16	578	10.05	4106	1.19	29	13.04	0.33	1870	3.84	1878	0.74	9.25	3.89	1.55	78.73	0.39
11-févr-02	18-févr-02	0.37	10005	35.24	4871	0.23	1.29	2.35	28.42	4015	412	0.38	776	36.74	2216	2.92	69	13.84	3.17	3505	3.96	22582	0.68	23.72	10.42	3.83	73.98	0.84
18-févr-02	25-févr-02	0.33	442	20.18	2631	0.24	0.78	1.65	31.65	600	736	0.33	1430	11.54	13434	2.38	129	11.15	2.84	3506	4.58	1113	0.48	13.34	6.80	2.29	91.55	0.71
25-févr-02	04-mars-02	0.04	451	19.14	3315	0.33	0.91	2.68	26.24	638	279	0.16	554	16.63	3448	3.02	35	12.83	8.20	1241	1.59	1496	2.71	10.78	6.06	1.83	78.35	9.23
04-mars-02	11-mars-02	0.23	719	15.79	3530	0.21	0.72	2.96	23.17	811	223	0.18	317	12.72	1223	2.33	77	7.61	6.04	1057	1.72	2845	3.13	8.72	6.12	1.42	82.93	2.17
11-mars-02	15-mars-02	0.15	2510	33.61	6779	0.53	2.45	6.01	28.18	1656	1129	0.78	703	36.68	1270	4.65	172	18.17	16.17	3515	4.15	6031	5.94	22.42	33.34	4.51	174.75	2.24
15-mars-02	29-mars-02	0.18	821	20.30	3504	0.31	1.12	5.12	30.20	893	386	0.15	363	19.13	872	2.92	123	20.52	7.53	1954	2.48	2796	2.60	11.58	8.19	2.21	112.74	1.77
29-mars-02	05-avr-02	0.14	887	13.41	3404	0.19	0.66	1.81	17.68	695	337	0.21	288	19.99	359	1.15	128	12.44	5.98	1310	1.42	2717	1.68	8.63	8.76	1.40	49.62	3.77
05-avr-02	12-avr-02	0.13	1346	15.02	4257	0.30	1.19	1.48	17.84	926	232	0.18	286	24.96	184	2.02	111	15.60	6.31	396	0.57	4720	1.64	10.96	8.88	1.16	58.67	1.61
12-avr-02	19-avr-02	0.09	906	23.48	4379	0.48	1.36	2.24	33.37	1007	313	0.43	417	24.49	1394	1.96	132	19.53	5.86	2689	3.13	2829	2.08	12.57	13.19	2.35	74.74	1.14
19-avr-02	26-avr-02	0.26	491	23.59	4428	0.19	0.63	2.04	28.97	670	302	0.25	296	20.10	622	1.46	123	16.06	3.58	1104	2.88	1385	0.99	10.58	9.99	2.80	79.99	1.39
26-avr-02	03-mai-02	0.11	803	22.44	4779	0.27	0.81	2.70	42.74	869	930	0.36	1188	23.44	9043	3.05	135	14.04	5.23	2891	2.37	2102	0.98	14.86	9.54	5.53	200.67	0.56
03-mai-02	10-mai-02	0.23	395	12.86	2217	0.14	0.49	1.62	21.23	441	315	0.16	278	15.88	1023	6.97	95	10.11	4.31	2289	1.80	954	0.87	6.14	5.38	2.58	50.65	0.51
10-mai-02	17-mai-02	0.12	838	14.27	3157	0.09	0.66	2.13	20.36	771	482	0.19	366	15.37	1439	1.79	113	8.87	5.98	2173	1.81	2775	1.09	7.56	9.05	2.54	67.34	0.69
17-mai-02	24-mai-02	0.40	1556	16.01	4208	0.17	0.32	2.71	22.11	925	296	0.21	437	17.65	1305	1.55	75	7.63	6.83	2991	1.91	3640	1.59	9.35	7.43	3.39	55.75	39.14
24-mai-02	31-mai-02	0.00	491	15.05	2798	0.13	0.47	7.20	33.27	676	463	0.00	629	12.05	4086	10.18	113	11.72	6.75	1078	1.57	1533	2.30	8.05	7.19	2.84	79.21	4.02
31-mai-02	07-juin-02	0.08	1637	19.56	3652	0.41	0.49	3.14	25.92	1035	809	0.00	661	24.17	585	6.18	525	8.82	4.78	1826	0.00	3650	1.13	9.92	9.13	4.23	118.78	0.70
07-juin-02	14-juin-02	0.18	457	12.57	2843	0.10	0.53	3.14	22.26	567	316	0.15	1319	10.64	1042	2.83	98	6.26	3.44	629	0.00	1514	3.12	5.77	5.09	2.88	58.92	6.27
14-juin-02	21-juin-02	0.00	4416	31.79	7890	0.36	2.04	7.07	35.85	2178	738	0.63	833	46.29	863	4.42	407	22.53	5.78	2215	1.73	9544	6.38	22.22	18.94	5.92	127.96	1.68
21-juin-02	28-juin-02	0.16	431	12.06	2361	0.11	0.61	3.59	17.91	485	155	0.16	161	11.08	197	2.64	62	10.30	5.66	138	1.03	1486	3.82	5.96	5.17	0.97	44.69	1.15
28-juin-02	05-juil-02	0.07	559	19.60	4738	0.14	0.68	6.93	37.22	695	338	0.32	363	21.78	1731	9.98	92	12.42	8.62	2461	0.71	1711	3.51	16.47	9.51	1.93	73.98	19.89
05-juil-02	12-juil-02	0.32	1124	19.55	5220	0.29	1.27	5.90	32.22	1112	539	0.67	337	38.70	549	4.18	275	10.10	16.49	2723	1.05	3930	3.95	12.15	28.43	2.37	59.62	2.42
12-juil-02	19-juil-02	0.54	1068	19.18	3451	0.16	1.10	10.09	28.89	1116	481	1.11	283	19.69	501	3.69	185	10.46	13.65	1576	0.34	2150	4.98	11.76	38.54	3.64	52.81	0.48
19-juil-02	26-juil-02	0.61	4472	79.05	###	0.82	5.07	7.40	93.68	3946	2033	5.38	1204	101.91	1705	9.26	708	44.56	13.27	3339	1.31	9387	4.44	54.25	173.35	14.36	209.18	2.49
26-juil-02	02-août-02	0.47	2002	29.77	8726	0.22	0.88	1.18	33.28	1590	511	0.72	351	26.34	539	2.65	128	16.82	7.40	1140	1.16	7335	1.26	20.29	20.28	2.64	88.93	1.19
02-août-02	30-août-02	0.04	856	14.87	3732	0.13	0.88	1.47	30.50	726	410	0.52	248	17.91	736	2.63	110	13.90	2.26	883	1.17	2543	0.09	11.63	12.21	2.96	57.31	0.31
30-août-02	06-sept-02	0.28	331	8.99	2124	0.19	0.39	0.73	23.27	364	492	0.31	156	9.21	872	9.53	189	12.60	7.16	521	0.28	1189	1.13	5.27	6.16	0.96	49.27	0.73
16-août-02	13-sept-02	0.28		16.87	2722	0.21	0.87	1.08	32.51		258	0.45	216	14.96	739	22.61	85	11.04	5.32	1437	0.42		1.17	7.91	7.62	1.49	64.96	19.72
13-sept-02	20-sept-02	0.37	275	11.39	2056	0.16	0.64	0.79	56.85	367	863	0.42	279	14.87	793	4.46	556	13.47	12.42	1291	1.82	859	3.28	6.49	5.51	1.39	46.69	5.33
20-sept-02	27-sept-02	0.67	935	22.14	3857	0.22	1.75	3.09	53.83	1571	772	0.64	1038	40.18	1368	2.87	494	22.25	8.36	1334	2.76	2299	3.43	12.18	16.34	4.08	67.61	0.37
27-sept-02	11-oct-02	0.10	190	10.04	2001	0.04	0.56	0.76	22.70	277	274	0.26	186	11.38	284	2.20	158	9.35	5.76	702	0.48	367	0.75	6.15	7.51	1.04	42.10	0.16
11-oct-02	18-oct-02	0.19	1167	22.29	3774	0.26	0.76	1.91	46.09	999	535	0.52	712	20.90	2835	2.94	115	19.68	7.51	2370	1.61	3940	3.92	13.41	11.93	3.58	79.40	0.06
18-oct-02	25-oct-02	0.00	1147	25.78	4853	0.13	0.94	1.31	79.95	992	465	0.49	861	19.06	3111	3.75	123	20.39	0.15	4451	0.88	3358	6.05	94.81	8.58	3.09	155.18	0.53
25-oct-02	08-nov-02	0.49	639	14.39	2456	0.14	0.86	1.49	29.72	613	417	0.44	801	10.74	10014	2.13	23	7.28	0.02	2134	0.00	2048	0.46	13.29	7.58	1.91	44.81	0.00
08-nov-02	22-nov-02	0.29	634	12.32	2220	0.11	0.40	0.89	19.67	679	210	0.41	310	9.69	2758	1.88	21	3.83	9.09	1977	0.39	1752	1.20	11.10	7.87	1.92	34.27	0.00

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Flux de retombées atmosphériques humides obtenus lors des collectes hebdomadaires : site de Créteil

		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
16-juil-01	23-juil-01																											
23-juil-01	30-juil-01																											
30-juil-01	06-août-01																											
03-sept-01	10-sept-01																											
10-sept-01	17-sept-01																											
17-sept-01	24-sept-01																											
24-sept-01	01-oct-01																											
01-oct-01	08-oct-01																											
08-oct-01	15-oct-01	0.13		2.92	532	0.16	0.20	0.21	5.48		91		85	3.15	449	1.06		2.63	0.00		0.66		1.11	1.60	0.73	0.87	20.38	0.11
15-oct-01	22-oct-01	0.01		0.84	179	0.10	0.11	0.16	3.06		32		42	0.95	131	1.21		1.57	0.01		0.20		0.42	0.50	0.29	0.23	13.84	0.06
22-oct-01	30-oct-01	0.70		3.80	1065	0.00	0.00	0.39	8.13				58	4.04	264	2.13		2.62	0.16		6.07		0.87	2.58	1.20	0.78	114.43	0.14
30-oct-01	05-nov-01	0.05		1.58	193	0.03	0.02	0.14	3.97		19		89	1.38	336	0.81		1.59	0.25		1.05		0.07	0.67	0.29	0.38	21.82	0.02
05-nov-01	12-nov-01	0.13		6.86	1065	0.00	0.13	0.31	8.28		251		578	5.14	4729	1.51		3.65	1.09		1.81		0.70	5.87	2.05	2.09	112.43	0.04
12-nov-01	19-nov-01	0.07		1.00	167	0.02	0.02	0.17	2.33		10		30	1.11	76	0.26		1.01	0.09		0.34		0.08	0.85	0.48	0.22	7.64	0.06
19-nov-01	26-nov-01	0.04		2.91	256	0.08	0.39	0.53	6.18		62	0.02	71	1.85	368	2.02	13	3.11	1.23	587	0.79		1.11	1.38	0.83	1.19	17.01	1.78
26-nov-01	03-déc-01	0.00		2.86	340	0.07	0.53	0.72	7.85		80	0.04	100	1.87	817	2.38	12	3.45	0.49	694	0.90		1.30	1.64	0.88	0.95	17.99	2.17
03-déc-01	10-déc-01	0.03		2.57	509	0.04	0.59	0.87	4.08		90	0.03	123	1.90	1080	1.47	7	3.94	0.42	377	0.39		0.60	1.97	0.98	0.45	11.03	0.80
10-déc-01	17-déc-01																											
17-déc-01	07-janv-02	0.02		1.75	193	0.06	0.42	0.72	4.46		57	0.02	81	1.68	803	1.91	5	3.09	0.25	614	0.63		0.73	1.22	0.64	0.74	10.28	1.61
07-janv-02	14-janv-02	0.01		0.83	147	0.02	0.13	0.30	1.95		20	0.01	16	0.82	199	0.69	7	1.26	0.28	274	0.30		0.31	0.55	0.28	0.41	7.95	0.42
14-janv-02	21-janv-02	0.00		3.82	482	0.07	0.09	0.37	5.27		119	0.04	206	1.73	1782	2.10	10	3.36	0.57	747	0.96		0.19	2.51	0.69	0.79	53.63	0.11
21-janv-02	28-janv-02																											
28-janv-02	04-févr-02																											
04-févr-02	11-févr-02																											
11-févr-02	18-févr-02																											
18-févr-02	25-févr-02																											
25-févr-02	04-mars-02																											
04-mars-02	11-mars-02																											
11-mars-02	15-mars-02	0.16	869	8.63	1957	0.12	0.43	1.54	6.57	453	184	0.14	200	10.91	279	1.31	48	5.61	2.56	1702	0.28	1953	1.23	6.32	6.37	1.37	30.53	0.46
15-mars-02	29-mars-02	0.02	125	3.75	440	0.15	0.17	1.70	4.99	109	95	0.02	77	3.07	343	1.48	18	6.94	2.05	1040	0.00	361	0.95	2.46	0.89	0.82	230.50	0.50
29-mars-02	05-avr-02	0.02	298	1.73	511	0.10	0.15	0.28	3.72	131	182	0.03	51	2.77	289	2.98	18	2.05	0.98	633	0.06	756	0.37	1.39	0.93	0.36	14.79	0.21
05-avr-02	12-avr-02	0.05	108	3.46	1229	0.05	0.19	0.36	3.17	110	64	0.05	76	6.02	25	0.25	22	2.61	0.80	126	0.18	270	0.23	2.83	2.17	0.28	11.40	0.19
12-avr-02	19-avr-02	0.05	87	2.08	536	0.04	0.10	0.28	3.68	86	65	0.04	73	3.11	367	0.48	21	2.62	0.85	360	0.23	236	0.10	1.53	1.32	0.67	10.87	0.40
19-avr-02	26-avr-02	0.01	72	1.82	418	0.03	0.10	0.23	2.97	57	39	0.02	36	2.20	141	0.39	18	1.28	0.93	298	0.21	219	0.18	1.17	0.92	0.44	9.64	0.11
26-avr-02	03-mai-02	0.06	639	6.02	1609	0.06	0.18	0.48	9.36	377	415	0.13	539	8.37	4346	1.20	69	5.36	1.17	1634	0.98	1900	0.00	6.12	3.06	1.48	33.51	0.10
03-mai-02	10-mai-02	0.02	383	5.94	1338	0.08	0.18	0.60	13.04	298	336	0.09	175	8.58	542	2.08	65	5.94	1.15	1396	0.66	1105	0.23	3.79	2.38	1.48	30.39	0.12
10-mai-02	17-mai-02	0.02	233	2.64	734	0.05	0.14	0.40	4.20	149	103	0.04	122	4.08	654	1.06	28	2.97	1.59	1169	0.36	698	0.23	1.96	1.69	0.83	15.81	0.12
17-mai-02	24-mai-02	0.01	974	4.42	1244	0.00	0.19	0.88	6.86	385	122	0.00	175	7.46	592	1.37	94	3.29	0.66	840	0.13	2041	0.25	3.92	2.32	1.47	64.74	0.44
24-mai-02	31-mai-02	0.17	151	3.19	779	0.03	0.12	1.72	6.56	139	188	0.00	309	3.38	2292	1.54	38	3.98	2.05	508	0.15	488	0.50	2.84	1.41	0.96	22.84	0.00
31-mai-02	07-juin-02	0.00	1066	5.04	1019	0.15	0.21	1.21	7.94	442	107	0.09	125	7.46	208	2.65	42	3.73	1.50	1314	0.30	2262	2.95	3.17	2.44	1.54	43.55	2.75
07-juin-02	14-juin-02	0.01	47	1.41	391	0.03	0.09	0.66	2.06	53	46	0.02	336	1.65	309	0.68	16	1.01	0.44	90	0.00	140	0.70	1.03	0.66	0.69	10.59	0.17
14-juin-02	21-juin-02	0.05	3210	9.84	2808	0.23	0.37	3.14	8.74	1183	199	0.22	345	18.75	823	2.38	482	6.09	0.31	1897	0.00	6544	3.47	8.78	4.14	2.86	48.32	0.35
21-juin-02	28-juin-02	0.09	14	0.50	119	0.01	0.02	0.38	1.45	22	9	0.02	10	0.58	30	0.33	10	0.65	0.50	37	0.01	54	0.78	0.27	0.32	0.19	4.85	0.74
28-juin-02	05-juil-02	0.06	164	1.10	335	0.02	0.03	2.15	1.43	115	144	0.03	82	2.57	433	0.48	57	1.51	2.48	272	0.00	673	1.24	0.98	0.68	0.33	6.93	0.36
05-juil-02	12-juil-02	0.10	142	1.85	479	0.03	0.10	2.12	5.47	95	94	0.11	50	2.62	251	1.62	49	1.92	2.90	225	0.19	388	1.16	1.21	0.90	0.36	17.69	0.06
12-juil-02	19-juil-02	0.02	52	1.53	320	0.01	0.05	3.24	5.26	68	91	0.01	30	1.89	131	2.12	13	1.61	2.78	884	0.00	184	1.49	1.05	0.34	0.40	14.87	0.02
19-juil-02	26-juil-02	0.07		0.84	294	0.01	0.03	0.05	2.69		20	0.03	17	0.85	58	0.53	6	0.84	1.91	90	0.05		0.21	0.77	0.32	0.12	4.70	0.15
26-juil-02	02-août-02	0.04		1.80	643	0.02	0.08	0.09	3.24		39	0.05	32	2.14	57	0.45	11	2.34	1.95	150	0.01		0.31	1.32	0.51	0.23	9.43	0.56
02-août-02	30-août-02	0.04	368	3.99	837	0.07	0.19	0.25	8.99	230	145	0.16	230	5.79	413	2.38	56	3.92	1.15	713	0.25	1026	0.21	3.20	1.94	1.36	24.52	0.03
30-août-02	06-sept-02	0.05	26	1.36	390	0.02	0.09	0.08	2.70	34	44	0.05	27	1.88	130	3.22	13	1.19	1.12	137	0.12	83	0.15	0.88	0.77	0.21	7.68	0.02
16-août-02	13-sept-02	0.01		1.78	394	0.03	0.10	0.17	8.66		68	0.07	44	2.52	247	4.56	16	2.34	1.15	493	0.89		0.24	1.33	0.90	0.34	12.19	0.02
13-sept-02	20-sept-02	0.16	288	1.96	472	0.04	0.09	0.20	9.73	156	59	0.08	46	3.36	138	3.24	48	2.09	1.68	527	1.13	898	1.09	1.22	1.01	0.57	13.28	0.00
20-sept-02	27-sept-02	0.07	61	3.01	564	0.03	0.14	0.22	6.99	174	87	0.07	121	5.18	423	0.87	23	2.58	0.87	498	0.57	156	0.51	2.02	1.92	0.93	13.73	0.00
27-sept-02	11-oct-02	0.01	21	0.43	90	0.01	0.02	0.04	0.90	17	12	0.01	13	0.52	44	0.08	5	0.60	0.80	83	0.22	80	0.21	0.31	0.28	0.07	2.18	0.02
11-oct-02	18-oct-02	0.12	322	5.53	825	0.07	0.21	0.33	15.65	199	131	0.17	181	5.03	902	2.45	27	6.35	0.05	1077	1.15	834	0.99	3.96	2.59	1.43	29.59	0.06
18-oct-02	25-oct-02	0.03	568	7.44	1151	0.10	0.63	0.44	19.72	352	220	0.27	364	7.60	1767	1.71	52	6.74	1.21	1741	6.14	1408	3.78	5.50	3.61	1.46	43.68	0.07
25-oct-02	08-nov-02	0.22	113	1.89	346	0.02	0.12	0.08	5.99	35	93	0.09	196	1.48	2505	2.63	7	2.45	0.53	757	0.00	321	0.59	2.00	0.63	0.60	12.87	0.00
08-nov-02	22-nov-02	0.18	168	1.91	376	0.02	0.09	0.20	4.26	111	48	0.08	64	2.13	629	1.78	28	0.70	5.99	615	0.05	414	0.30	1.39	0.85	0.37	35.38	0.00

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Flux de retombées atmosphériques totales obtenus lors des collectes hebdomadaires : site de Coulommiers

		Ag	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Si*	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
09-juil-01	16-juil-01	0.0		0.3	89	0.0	0.0	0.1	0.4		30	0.0	21	0.6	96	0.6		0.1	0.2		0.3		0.1	0.4	0.1	0.1	13.7	0.8
16-juil-01	23-juil-01	0.1		2.2	290	0.2	0.1	0.2	0.7		97	0.0	76	1.6	533	0.7		1.3	0.0		0.1		0.1	0.9	0.3	0.3	13.1	0.2
23-juil-01	30-juil-01	0.0		1.7	446	0.1	0.1	0.2	1.3		183	0.1	53	4.9	47	0.3		0.9	0.0		0.6		0.3	1.2	0.7	0.4	10.8	0.2
30-juil-01	06-août-01	0.1		4.7	2323	0.2	0.2	0.3	5.3		1415	0.2	333	8.7	665	1.3		0.9	0.8		0.1		0.2	6.5	1.5	1.2	29.6	0.3
03-sept-01	10-sept-01	0.0		3.3	1685	0.1	0.1	0.2	4.8		3159	0.1	273	4.2	887	2.1		0.9	0.9		0.0		0.0	4.4	0.9	0.8	26.3	0.0
10-sept-01	17-sept-01	0.1		10.0	3720	0.2	0.4	0.5	14.1		6840	0.5	802	15.3	3858	1.3		1.1	1.9		0.6		0.4	13.2	3.9	2.1	49.3	3.5
17-sept-01	24-sept-01	0.1		0.9	247	0.1	0.1	0.2	1.0		509	0.0	81	1.5	374	0.6		0.7	0.0		0.2		0.2	1.5	0.2	0.4	40.2	0.0
24-sept-01	01-oct-01	0.0		0.5	282	0.0	0.0	0.5	0.5		50	0.0	26	0.8	238	2.6		0.1	0.2		1.0		0.3	1.4	0.2	0.3	34.2	0.0
01-oct-01	08-oct-01	0.1		3.4	1112	0.1	0.3	0.4	3.8		324	0.1	174	7.7	998	3.0		3.5	0.6		0.2		0.2	3.1	1.7	2.1	55.6	0.3
08-oct-01	15-oct-01	0.1		3.3	1406	0.1	0.4	0.4	15.1		2508	0.2	399	8.9	896	38.9		1.7	0.3		0.9		1.6	4.4	2.0	1.3	97.2	0.4
15-oct-01	22-oct-01	1.0		3.6	1425	0.0	0.0	0.4	4.1		41	0.2	187	8.7	696	0.7		0.1	1.5		7.1		0.6	4.9	3.1	2.3	81.4	0.3
22-oct-01	29-oct-01	0.4		2.8	879	0.0	0.0	0.1	3.6		105	0.1	220	3.2	1491	2.8		0.9	1.4		3.7		1.1	2.9	0.9	1.3	41.5	0.0
29-oct-01	05-nov-01	0.1		7.7	1663	0.0	0.2	0.4	3.2		193	0.2	304	15.4	854	1.3		2.0	2.4		2.4		0.7	7.3	4.1	1.5	17.9	0.3
05-nov-01	12-nov-01	0.2		4.5	1375	0.0	0.0	0.5	8.8		587	0.3	847	15.7	6422	2.6		2.5	2.8		3.1		1.2	7.3	1.7	2.8	92.0	0.0
12-nov-01	19-nov-01	0.2		2.2	439	0.0	0.0	0.4	3.6		0	0.1	84	4.0	483	1.0		1.4	2.2		3.3		0.8	1.6	1.3	1.0	28.0	0.0
19-nov-01	26-nov-01	0.0		4.1	799	0.2	1.0	1.3	8.8		184	0.1	226	6.5	1455	5.0	27	7.6	4.8	1572	2.1		2.6	3.6	2.0	3.0	28.1	4.7
26-nov-01	03-déc-01	0.1		4.3	506	0.2	2.2	3.3	8.8		257	0.0	218	5.3	1844	8.9	55	10.9	9.3	1554	5.8		7.7	3.9	2.8	3.7	48.7	10.6
03-déc-01	10-déc-01	0.2		2.9	493	0.1	0.9	1.3	5.3		155	0.1	202	3.2	1683	7.0	38	4.9	3.5	1081	1.4		2.8	3.2	1.9	1.6	30.8	4.0
10-déc-01	17-déc-01	0.0		1.9	415	0.0	0.6	1.9	2.9		25	0.0	24	2.9	124	5.5	28	2.5	3.1	203	0.7		1.9	1.5	1.2	0.8	22.7	2.6
17-déc-01	24-déc-01	0.1		4.2	994	0.3	1.1	2.2	13.2		1081	0.1	258	10.5	2073	5.5	340	4.8	4.4	1377	2.1		2.9	4.5	2.2	1.7	75.2	3.7
24-déc-01	07-janv-02	0.2		3.4	388	0.2	1.3	4.6	5.9		217	0.1	347	3.4	3427	6.3	42	6.1	1.5	977	2.7		3.4	3.5	1.9	2.2	24.7	6.5
07-janv-02	14-janv-02	0.0		2.4	322	0.1	0.7	2.1	3.4		40	0.0	69	2.2	460	3.3	20	3.6	3.8	660	0.8		2.3	1.6	1.3	1.1	17.4	3.0
14-janv-02	21-janv-02	0.5	238	4.2	515	0.1	0.0	0.7	3.5	105	289	0.1	651	3.1	5642	2.0	32	5.4	5.8	1839	1.7	668	0.7	5.6	1.3	2.0	22.0	0.8
21-janv-02	28-janv-02	0.1		3.3	947	0.2	0.1	0.6	1.8		292	0.1	347	4.7	2734	3.6	60	4.3	2.5	1068	1.0		0.5	4.0	1.3	0.9	67.1	0.1
28-janv-02	04-févr-02	0.1		3.3	1141	0.1	0.1	0.3	2.6		229	0.1	147	5.7	837	2.1	82	1.8	0.8	754	0.1		0.0	3.6	1.2	0.5	23.7	0.1
04-févr-02	11-févr-02	0.1	190	4.0	1276	0.1	0.1	2.1	2.7	123	262	0.1	371	4.1	2999	0.7	110	7.0	0.1	1395	2.1	680	0.6	8.0	0.8	1.0	94.2	0.1
11-févr-02	18-févr-02	0.3	7402	23.1	3303	0.1	1.2	1.4	5.6	2757	587	0.3	681	29.7	1924	1.9	164	4.7	4.3	2119	0.7	16655	0.1	18.0	7.1	2.7	40.0	0.6
18-févr-02	25-févr-02	0.2	707	7.1	1577	0.6	0.9	1.1	10.3	399	3320	0.2	1150	18.6	10283	2.1	877	8.4	9.0	3716	0.7	2116	0.6	9.3	2.6	2.2	75.5	0.6
25-févr-02	04-mars-02	0.0	192	4.8	1286	0.3	0.4	1.5	3.0	129	347	0.1	369	6.5	2388	2.5	185	10.6	7.9	866	1.4	829	2.1	6.2	1.5	0.7	64.5	2.5
04-mars-02	11-mars-02	0.0	178	3.7	1246	0.1	0.2	1.7	3.3	137	198	0.1	185	6.5	965	1.2	43	6.6	6.7	830	0.4	803	1.8	4.2	2.1	0.6	27.5	1.0
11-mars-02	15-mars-02	0.3	1136	10.1	3013	0.2	0.9	3.5	4.8	605	309	0.3	345	18.5	353	2.0	99	12.2	12.2	1249	0.3	2768	3.0	10.7	10.5	1.6	62.6	1.6
15-mars-02	29-mars-02	0.0	371	4.6	1320	0.2	0.2	3.9	2.3	228	419	0.0	175	15.6	530	1.8	152	13.8	8.4	692	0.2	1352	2.8	4.9	1.7	0.8	44.4	0.9
29-mars-02	12-avr-02	0.1	470	6.8	4055	0.2	0.2	0.4	9.5	315	1095	0.1	251	15.4	607	3.2	333	4.3	2.9	936	0.2	1496	0.5	8.1	3.5	0.6	33.8	0.6
12-avr-02	19-avr-02	0.1	696	10.9	3375	0.6	1.0	1.5	14.3	558	644	0.3	422	22.9	1480	3.2	343	11.8	11.0	2600	1.2	2224	1.5	10.9	8.9	2.7	146.3	1.2
19-avr-02	26-avr-02	0.1	625	2.8	1183	0.2	0.0	0.3	2.9	370	187	0.0	96	7.9	278	0.2	110	2.5	2.6	255	0.5	3189	0.2	3.0	1.8	0.8	13.7	0.2
26-avr-02	03-mai-02	0.1	1570	12.9	2800	0.2	0.4	1.5	8.2	745	1373	0.2	1061	24.7	7030	0.5	277	7.4	11.4	3364	2.1	4290	0.7	10.9	4.8	4.9	58.0	0.3
03-mai-02	10-mai-02	0.1	246	2.6	577	0.3	0.1	0.7	5.4	164	200	0.1	187	6.6	1143	4.4	61	9.1	5.2	2601	0.5	607	0.5	2.1	1.6	2.0	39.4	0.4
10-mai-02	17-mai-02	0.1	231	3.2	1036	0.1	0.4	0.6	3.2	164	316	0.0	168	7.0	839	1.2	107	4.3	5.0	2348	0.7	816	0.7	2.7	1.6	1.7	28.9	0.3
17-mai-02	24-mai-02	0.2	1762	7.6	2229	0.0	0.5	1.4	4.0	681	292	0.1	341	15.2	562	2.0	79	6.3	4.7	1243	2.1	3792	0.3	6.7	5.8	2.5	30.7	28.8
24-mai-02	31-mai-02	0.1	151	3.0	949	0.0	0.1	3.4	2.6	127	425	0.0	250	5.9	1661	1.1	112	2.5	4.0	809	0.0	547	1.0	2.7	1.7	1.1	20.9	3.3
31-mai-02	07-juin-02	0.0	593	4.2	1784	0.0	0.3	1.4	11.7	323	928	0.0	363	12.9	358	1.2	581	5.7	4.4	795	0.0	1626	0.3	3.7	2.7	1.8	55.7	0.0
07-juin-02	14-juin-02	0.1	299	3.9	1321	0.0	0.1	2.5	5.0	188	362	0.1	195	6.5	616	1.5	190	2.4	3.2	789	0.0	780	3.3	3.2	2.7	0.8	26.7	2.2
14-juin-02	21-juin-02	0.0	3132	14.9	4844	0.3	1.3	4.3	7.1	1505	756	0.8	768	38.9	747	4.7	399	7.2	3.7	924	0.0	5950	5.4	13.8	10.6	4.4	50.0	1.3
21-juin-02	28-juin-02	0.2	549	3.4	1036	0.1	0.2	3.2	4.7	387	313	0.1	123	9.4	150	3.2	183	5.0	5.1	167	0.0	2871	3.9	2.8	2.8	0.7	19.0	0.8
28-juin-02	05-juil-02	0.8	457	5.8	2368	0.1	0.4	5.8	6.6	318	425	0.2	281	12.8	1022	2.0	346	6.2	6.0	2333	0.0	1789	3.1	6.3	3.6	1.2	43.9	2.7
05-juil-02	12-juil-02	0.2	212	3.8	1194	0.0	0.2	6.4	8.9	181	215	0.1	156	5.9	366	2.1	98	5.0	15.4	2184	0.0	823	4.6	3.4	1.6	0.9	31.7	0.6
12-juil-02	19-juil-02	0.4	272	4.2	903	0.0	0.2	2.7	4.3	196	238	0.1	88	6.5	296	1.6	92	4.4	11.0	545	0.3	1069	2.5	2.4	1.1	0.5	17.3	0.1
19-juil-02	26-juil-02	0.6	127	7.7	2330	0.1	0.3	0.4	11.5	104	1961	0.2	290	19.7	465	0.4	1306	4.8	8.4	616	0.4	437	1.3	6.7	2.1	1.0	38.9	0.4
26-juil-02	02-août-02	0.4	461	10.5	2323	0.1	0.3	0.3	18.1	270	453	0.3	173	10.1	493	3.5	133	5.6	8.8	673	0.6	2025	0.9	6.6	3.1	1.2	22.1	0.4
02-août-02	16-août-02	0.2	454	5.5	2266	0.1	0.2	0.1	18.2	294	1238	0.2	473	13.5	821	5.6	782	3.5	2.2	1573	0.1	1811	0.2	6.9	1.9	2.2	48.4	0.2
16-août-02	30-août-02																											
30-août-02	06-sept-02	0.1	71	12.6	1993	0.2	0.3	0.1	31.0	106	17306	0.2	1144	35.9	1789	4.4	4775	4.1	12.9	1521	0.0	466	0.6	14.2	1.5	1.9	106.6	0.3
06-sept-02	13-sept-02	0.9	472	26.7	7978	0.6	0.8	0.3	99.6	433	54836	0.4	4261	116.3	4944	22.7	11311	4.2	25.6	3910	1.1	1986	0.0	21.8	3.3	6.7	256.4	7.8
13-sept-02	20-sept-02	0.1	441	3.1	554	0.0	0.2	0.1	15.5	252	127	0.1	82	5.6	247	3.4	67	4.4	11.9	360	1.6	2211	2.0	1.6	1.6	0.4	10.9	0.8
20-sept-02	27-sept-02	0.4	96	6.0	843	0.1	0.2	0.5	8.8	143	241	0.2	230	10.1	996	10.9	104	6.4	8.2	1156	2.2	482	2.3	3.0	2.3	1.4	23.1	0.2
27-sept-02	11-oct-02	0.0	264	2.8	767	0.1	0.1	0.2	11.8	185	232	0.2	86	6.4	376	4.0	124	5.2	3.5	752	2.1	1075	2.7	2.2	1.6	0.7	18.9	0.0
11-oct-02	18-oct-02	0.4	219	5.1	1337	0.0	0.2	0.3	9.9	159	448	0.3	260	7.8	1277	1.6	173	3.1	0.5	1255	5.4	974	4.3	4.3	2.6	1.2	26.6	0.2
18-oct-02	25-oct-02	0.1	558	10.4	1556	0.2	0.5	0.4	38.6	441	1160	0.3	653	11.2	3333	2.6	317	14.6	7.6	2118	10.6	2021	9.1	7.6	2.7	2.2	45.4	2.1
25-oct-02	08-nov-02	0.3	285	2.9	1036	0.1	0.0	0.1	6.3	213	457	0.2	426	11.0	4808	0.7	134	4.0	7.7	1329	0.1	837	0.1	4.5	1.0	1.0	23.3	0.0
08-nov-02	22-nov-02	0.01	204	2.2	602	0.0	0.1	0.1	4.9	136	166	0.1	204	3.6	2492	0.8	50	2.8	8.2	869	0.0	565	0.4	2.6	0.7	1.2	55.4	0.0

* Eléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Afin de comparer les quantités de déposition entre les sites pour chacune des fractions (insoluble et acido-soluble) nous avons utilisés le rapport critique (RC) défini par l'équation suivante :

$$RC ? \frac{\overline{x_1} ? \overline{x_2}}{\sqrt{\frac{S_1{}^2}{n_1} ? \frac{S_2{}^2}{n_2}}}$$

ou X représente la valeur moyenne des flux mensuels mesurés, S l'écart type et n le nombre d'échantillons pris en compte. Les valeurs des flux mensuels des fractions insoluble et acido-soluble utilisés pour l'obtention des RC sont présentées en détails dans les annexes 2 et 3. Lors de ce calcul, nous avons pris, dans chaque cas, le site de Créteil comme référence puisque ce dernier est apparu comme présentant les flux les plus élevés quel que soit l'élément ou la fraction considérée.

Annexe 2. Flux mensuels de retombées atmosphériques totales dans la fraction insoluble ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) entre janvier (J) et novembre (N) 2002 avec la comparaison statistique (rapports critiques) aux flux du site de Créteil.

	Versailles			Chatou			Paris			Créteil			Thiais			Coulommiers		
	Al	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**
J	1405	3400	462	881	2196	326	244	1001	162	2031	5364	832	152	523	83			
F				388	1263	180	1348	3805	576				2045	5225	794	1916	5270	665
F-M	213	767	93	303	950	139	390	1308	206	186	660	95	270	801	131	306	1068	122
M-A	355	1295	142	265	931	109	137	474	74	1069	4013	572	417	1524	244	448	1727	195
A-M	772	1834	247	670	1757	254	766	2966	396	1145	3308	470	399	1364	183	462	1618	186
M	621	1515	189	902	2332	315	1355	4025	594	1075	2667	378	930	2377	343	776	2176	242
J	227	803	79	238	860	125	1132	2825	411	200	790	159	1584	4348	608	1230	3080	393
J	260	995	116	291	1059	145	335	1314	198	339	1211	174	230	956	106	293	1077	123
A	52	260	33	67	288	41	400	1570	203	727	2657	499	26	132	132	282	1094	95
S	333	1473	274	327	1297	164	356	1522	261	691	2582	364	142	624	87	464	1723	185
O	371	1623	166	155	534	72	312	1081	196	85	314	0	420	1602	220	288	1219	121
N													243	828	126	146	467	
Moyenne	461	1396	180	408	1224	170	616	1990	298	755	2357	354	571	1692	255	601	1866	233
ET	391	849	124	282	643	93	456	1204	172	600	1624	253	631	1572	225	530	1323	175
n	10	10	10	11	11	11	11	11	11	10	10	10	12	12	12	11	11	10
RC	1,3	1,7	2,0	1,7	2,1	2,2	0,6	0,6	0,6				0,7	1,0	1,0	0,6	0,8	1,3
ddl	18	18	18	19	19	19	19	19	19				20	20	20	19	19	18
t (? = 0,01)	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5				2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Flux statistiquement différents ?	non	non	non	non	non	non	non	non	non				non	non	non	non	non	non

ET = Ecart type ; n = nombre d'individus ; RC = rapport critique ; ddl = degré de liberté (égale à n1+n2-2) ; t = valeur équivalente au degré de liberté suivant la table de Student ; la comparaison des flux est effectuée entre chacun des sites et Créteil.

Annexe 3. Flux mensuels de retombées atmosphériques totales dans la fraction acido-soluble ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) entre janvier (J) et novembre (N) 2002 avec la comparaison statistique (rapports critiques) aux flux du site de Créteil.

	Versailles			Chatou			Paris			Créteil			Thiais			Coulommiers		
	Al	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Fe**
J				477		460				437		580				175		194
A				151		207				218		381				200		194
S				84		116				134		314	81		153	408		539
O	55		90	152		252				226		466	110		236	116		163
N	43		86	73		137				227		530	142		278	163		162
D	34	29	84	61	68	140	107	154	324	122	147	316	87	92	186	18	17	33
J	20	23	66	51	45	138	124	248	337	139	200	345	74	120	163	67	47	103
F	163	190	160	157	199	174	339	422	458	361	481	465	339	381	293	259	330	177
F-M	102	148	194	132	187	245	273	353	563	322	451	595	160	204	253	113	168	140
M-A	125	185	177	148	219	235	237	302	432	297	377	495	194	255	315	211	275	254
A-M	91	111	143	125	179	170	250	371	446	323	455	593	213	284	331	157	190	199
M	141	214	179	157	285	235	317	423	612	298	404	527	272	422	358	141	216	154
J	166	326	195	172	355	228	377	643	598	409	696	622	329	576	417	279	514	270
J	55	166	82	71	116	132	177	267	517	462	649	311	174	344	255	80	126	95
A	85	127	145	76	102	162	177	267	517	277	410	439	135	243	241	105	219	192
S	94	252	156	145	326	209	253	534	473	408	743	740	192	447	320	121	262	194
O	79	120	158	129	166	257	195	306	410	267	393	455	147	224	251	75	121	114
N	102	159	177	68	119	140	146	201	394	171	240	316	74	128	158	32	107	47
Moyenne	90	158	140	135	182	202	229	345	468	283	434	472	170	286	263	151	199	179
ET	45	83	45	94	96	80	84	135	91	105	181	125	84	143	75	96	130	109
n	15	13	15	18	13	18	13	13	13	18	13	18	16	13	16	18	13	18
RC	7,0	5,0	10,4	4,4	4,4	7,7	1,6	1,4	0,1				3,5	2,3	6,0	3,9	3,8	7,5
ddl	31	24	31	34	24	34	29	24	29				32	24	32	34	24	34
t (? = 0,01)	2,5	2,5	2,4	2,4	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5				2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Flux statistiquement différents ?	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non	non	non				oui	non	oui	oui	oui	oui

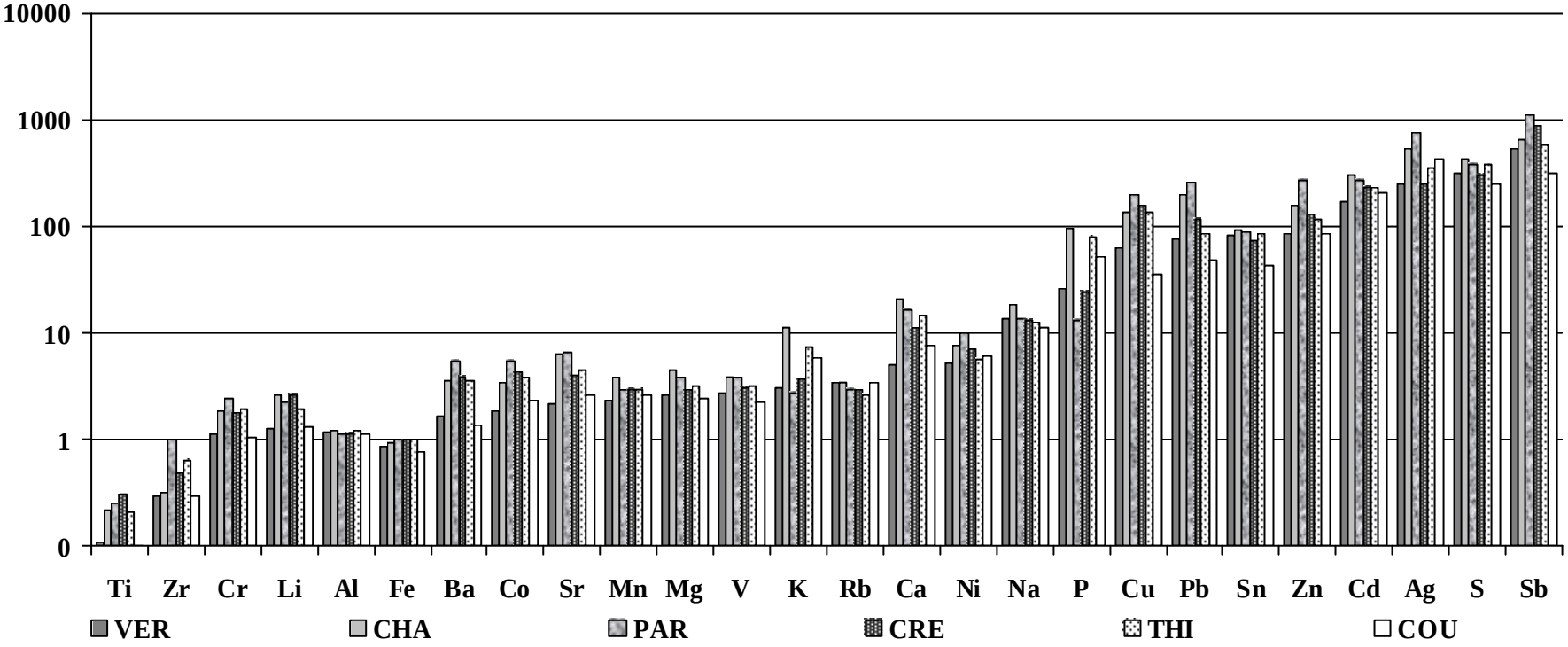
ET = Ecart type ; n = nombre d'individus ; RC = rapport critique ; ddl = degré de liberté (égale à n1+n2-2) ; t = valeur équivalente au degré de liberté suivant la table de Student ; la comparaison des flux est effectuée entre chacun des sites et Créteil.

Annexe 4. Flux annuels de retombées atmosphériques totales dans la fraction acido-soluble ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) entre juillet 2001 et novembre 2002 obtenus avec les données de collecte mensuelle sur les sites de Versailles, Chatou, Paris, Créteil, Thiais et Coulommiers.

	Versailles	Chatou	Paris	Créteil	Thiais	Coulommiers
Na	571957	675269	812497	846398	656664	639622
S	413150	495026	729000	608334	625258	429874
Ca	345390	1265334	1627784	1183410	1218437	688458
K	116979	376253	148813	213424	346593	295809
Mg	100924	154991	215379	175113	156509	127156
Si*	567307	509997	862111	949822	743655	753407
Fe*	116513	133555	280259	290098	195209	132334
P	36394	118710	26622	53209	140433	98518
Al*	201198	195862	311472	356035	280825	270408
Zn	10324	16772	47643	23873	17979	13987
Mn	3075	4467	5707	6270	5004	4611
Cu	2886	5487	13328	11419	7994	2202
Pb	2085	4833	10158	5027	2947	1789
Ba	1803	3361	8603	6595	4939	2016
Sr	1352	3516	5905	3826	3512	2152
Ti	824	1451	2719	3612	1914	1027
Ni	552	687	1510	1127	746	867
V	502	621	1000	883	723	554
Rb	492	441	636	665	488	651
Sn	351	353	548	488	452	254
Sb	301	317	901	760	402	238
Cr	268	377	830	648	574	330
Zr	111	107	551	281	306	152
Co	81	130	356	299	210	137
Li	43	77	108	141	80	60
Ag	33	61	141	51	58	76
Cd	32	50	72	67	53	52

* flux de la fraction totale (acido-soluble et insoluble)

Annexe 5. Facteurs d'enrichissement obtenus sur chacun des six sites de la région parisienne basés sur la composition de la croûte supérieure donnée par Wedepohl (1995) avec le Si comme élément de référence.



Annexe 6. Valeurs de projection des variables actives suivant les 6 axes obtenus par l'analyse en composante principale des données de collecte hebdomadaire sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers des fractions acido-solubles et insoluble de Al, Si et Fe.

	Axe 1	**Axe 2**	**Axe 3**	**Axe 4**	**Axe 5**	**Axe 6**
Al-ins-COU	0.85	-0.37	-0.21	0.25	-0.10	0.04
Si-ins-COU	0.71	-0.47	-0.12	0.39	-0.23	0.14
Fe-ins-COU	0.80	-0.41	-0.26	0.29	-0.12	0.08
Al-sol-COU	0.93	-0.10	0.17	0.02	-0.16	-0.15
Si-sol-SOU	0.85	0.09	0.22	-0.19	-0.28	-0.27
Fe-sol-COU	0.92	-0.16	0.13	0.05	-0.10	-0.26
Al-ins-CRE	0.90	0.22	-0.25	-0.21	-0.03	0.10
Si-ins-CRE	0.75	0.44	-0.30	-0.29	-0.20	0.11
Fe-ins-CRE	0.60	0.57	-0.41	-0.27	-0.16	0.15
Al-sol-CRE	0.33	0.89	-0.01	0.27	0.06	0.06
Si-sol-CRE	0.44	0.84	0.19	0.20	0.07	-0.01
Fe-sol-CRE	0.34	0.85	0.09	0.35	0.08	-0.11
Al-ins-VER	0.90	-0.17	-0.24	-0.05	0.32	-0.07
Si-ins-VER	0.89	-0.17	-0.23	-0.04	0.34	-0.07
Fe-ins-VER	0.88	-0.17	-0.25	-0.05	0.34	-0.08
Al-sol-VER	0.82	-0.14	0.48	-0.07	0.08	0.22
Si-sol-VER	0.78	0.03	0.54	-0.17	0.01	-0.03
Fe-sol-VER	0.72	-0.18	0.60	-0.04	0.10	0.26
Variances expliquées (%)	59.09	19.47	9.16	4.51	3.45	2.17

sol = fraction soluble ; ins = fraction insoluble ; Ver = Versailles ; CRE = Créteil ; COU = Coulommiers.

Annexe 7. Valeurs de projection des variables actives suivant les 6 axes obtenus par l'analyse en composante principale des données de collecte hebdomadaire sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers de façon distincte.

	Al*	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si*	Sn	V	Zn	Variances expliquées (%)
											Versailles											
Axe 1	0,56	0,79	0,95	0,81	0,77	0,22	0,6	0,64	0,65	0,71	0,92	0,17	0,15	0,66	0,68	0,74	0,02	0,58	0,37	0,79	0,74	42
Axe 2	0,66	0,13	-0,09	-0,31	-0,03	0,46	-0,35	0,64	-0,57	-0,44	0	-0,46	-0,06	-0,57	0,18	-0,05	-0,03	0,62	0,59	0,18	-0,11	15
Axe 3	-0,45	0,15	0,06	0,17	0,03	0,59	0,3	-0,39	-0,1	-0,32	-0,15	-0,38	0,43	-0,1	0,44	0,08	0,00	-0,46	0,49	-0,21	0,31	10
Axe 4	-0,16	0,3	-0,15	-0,13	0,25	0,01	-0,18	-0,14	-0,26	0,07	-0,21	0,43	-0,49	-0,18	0,26	0,46	0,75	-0,19	0,11	0,19	-0,09	8
Axe 5	0,06	0,19	-0,01	0	0,3	-0,53	0,27	0,05	-0,13	-0,25	0,01	-0,38	0,31	-0,1	0,06	-0,18	0,45	0,05	-0,29	-0,03	0,05	5
Axe 6	0,05	-0,34	-0,05	-0,17	0,43	0,15	0,06	0,05	0,31	-0,1	0,03	-0,04	0,01	0,37	-0,03	0	0,26	0,11	0,3	-0,32	-0,4	5
											Créteil											
Axe 1	0,61	0,96	0,91	0,83	0,93	0,49	0,73	0,84	0,87	0,52	0,95	-0,02	0,35	0,66	0,87	0,54	0,21	0,57	0,49	0,93	0,77	51
Axe 2	0,38	0,06	-0,12	-0,04	-0,12	-0,38	-0,09	0,22	-0,07	0,46	-0,13	0,66	-0,45	-0,4	-0,13	0,52	0,66	0,38	-0,4	-0,05	0,15	12
Axe 3	-0,64	-0,06	-0,09	0,04	-0,03	-0,03	0,36	-0,45	0,29	0,46	-0,13	0,62	0,18	0,13	0,06	0,19	0,03	-0,67	0,06	0,1	0,32	10
Axe 4	0,11	-0,08	-0,12	-0,13	-0,09	0,65	-0,09	0,01	-0,15	0,09	-0,12	0,07	0,26	-0,28	-0,21	0,34	0,03	0,09	0,55	-0,08	0,11	6
Axe 5	0,21	-0,02	-0,03	-0,18	-0,11	0,01	-0,02	0,12	0,11	0,2	0	0,25	0,53	0,11	-0,22	-0,06	-0,42	0,17	-0,37	0,13	-0,12	4
Axe 6	-0,09	0,04	0,01	0,34	0,08	0,25	-0,41	-0,05	0,07	-0,17	0,02	0,07	0,29	-0,08	-0,02	-0,14	0,37	-0,11	-0,3	0,01	0,05	4
											Coulommiers											
Axe 1	0,29	0,88	0,87	0,69	0,61	-0,13	0,84	0,36	0,87	0,95	0,96	0,41	0,78	0,86	0,1	0,66	0,05	0,3	-0,14	0,87	0,87	45
Axe 2	0,91	0,37	0,15	-0,02	0,65	0,31	-0,37	0,91	-0,4	-0,22	-0,08	-0,07	-0,33	-0,4	0,22	0,02	0,00	0,88	0,16	0,15	-0,24	18
Axe 3	-0,23	-0,06	-0,1	0,34	0,2	0,18	0,05	-0,16	-0,15	-0,03	-0,13	0,28	-0,08	-0,17	0,81	0,31	0,69	-0,23	0,69	0,06	0,09	10
Axe 4	-0,03	0,1	0,22	-0,26	0,03	0,39	0,22	0,01	0,14	-0,04	0,16	-0,74	0,26	0,15	0,00	-0,47	0,09	-0,03	0,59	-0,11	-0,03	8
Axe 5	0,16	0,12	-0,13	-0,37	-0,2	-0,67	0,23	0,12	0,03	0,05	-0,04	0,07	0,07	0,02	-0,21	-0,08	0,69	0,19	0,14	0,05	-0,2	7
Axe 6	0,02	-0,03	-0,08	-0,34	-0,14	0,48	0,01	0,00	0,06	0,14	0,01	0,3	-0,05	0,03	-0,34	0,3	0,03	0	0,21	0,16	-0,13	4

* éléments considérés dans la fraction totale (acido-soluble et insoluble).

Annexe 8. Valeurs de projection des variables actives suivant les 6 axes obtenus par l'analyse en composante principale des données de collecte hebdomadaire d'éléments traces sur les sites de Versailles, Créteil et Coulommiers de façon commune.

	Axe 1	Axe 2	Axe 3	Axe 4	Axe 5	Axe 6
Ba-VER	0,74	0,40	0,11	-0,01	0,11	-0,27
Cd-VER	0,51	0,66	0,17	-0,23	-0,29	0,09
Co-VER	0,54	0,37	0,15	0,47	-0,36	-0,11
Cr-VER	0,14	-0,05	0,78	0,13	0,40	0,07
Cu-VER	0,38	0,48	0,18	0,04	-0,45	0,12
Mn-VER	0,55	0,56	0,27	-0,12	-0,21	-0,22
Ni-VER	0,20	0,20	0,35	-0,04	0,02	0,55
Pb-VER	0,59	0,27	0,40	0,22	0,00	0,12
S-VER	0,51	0,42	0,14	0,14	0,09	-0,34
Sb-VER	0,29	-0,08	-0,41	0,76	0,00	-0,03
Sn-VER	0,29	-0,05	0,76	0,32	0,22	-0,07
V-VER	0,66	0,46	-0,01	-0,06	0,16	-0,44
Zn-VER	0,68	0,45	0,19	-0,23	0,01	0,34
Ba-CRE	0,62	-0,69	-0,08	-0,25	-0,10	-0,01
Cd-CRE	0,68	-0,46	0,00	-0,36	0,01	0,23
Co-CRE	0,62	-0,66	0,05	-0,27	-0,14	0,06
Cr-CRE	0,36	-0,40	0,70	-0,09	0,27	0,00
Cu-CRE	0,47	-0,62	-0,19	0,27	-0,41	0,02
Mn-CRE	0,61	-0,66	0,05	-0,29	-0,16	-0,08
Ni-CRE	0,40	-0,01	0,37	-0,18	-0,35	0,03
Pb-CRE	0,64	-0,59	-0,11	-0,12	-0,30	0,19
S-CRE	0,57	-0,30	-0,37	0,27	0,36	-0,11
Sb-CRE	0,33	-0,01	-0,41	-0,07	0,53	0,11
Sn-CRE	0,52	-0,33	0,50	0,47	-0,03	0,06
V-CRE	0,54	-0,71	-0,04	-0,32	-0,13	-0,19
Zn-CRE	0,69	-0,46	-0,16	0,01	0,08	-0,09
Ba-COU	0,73	0,21	-0,30	-0,07	0,06	-0,27
Cd-COU	0,37	0,25	-0,41	-0,12	0,36	0,56
Co-COU	0,73	0,20	-0,20	0,00	0,40	-0,08
Cr-COU	0,25	-0,01	0,65	0,11	0,50	0,07
Cu-COU	0,32	0,19	-0,33	0,39	-0,64	0,12
Mn-COU	0,77	0,31	-0,18	-0,31	-0,03	-0,14
Ni-COU	0,08	0,20	-0,06	0,13	-0,32	0,08
P-COU	0,34	0,43	-0,06	-0,31	-0,57	0,15
Pb-COU	0,47	-0,01	-0,23	0,43	0,32	0,43
S-COU	0,26	0,21	-0,54	0,06	0,41	0,02
Sb-COU	0,14	-0,17	-0,42	0,79	-0,20	0,00
Sn-COU	0,33	-0,16	0,25	0,78	-0,07	0,10
V-COU	0,54	0,20	-0,43	-0,07	0,27	-0,36
Zn-COU	0,42	0,37	-0,37	-0,18	0,15	0,52
Variances expliquées	26%	15%	12%	10%	9%	5%

Annexe 9. Article accepté pour publication dans la revue « La Houille Blanche » sur la caractérisation en hydrocarbures et métaux des stations de relevage de l'agglomération parisienne.

Houille Blanche *Sous presse*

HYDROCARBURES ET METAUX LOURDS ASSOCIES AUX SEDIMENTS DE STATIONS DE RELEVAGE DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

Hydrocarbons and heavy metals fixed to the lift station sediments of the Paris combined sewer system

Vincent Rocher[1], Johnny Gaspéri[1], Sam Azimi[1], Thierry Célaudon[2], Régis Moilleron[1] et Ghassan Chebbo[3]

[1] CEREVE, Faculté de Sciences et Technologie, Université Paris XII-Val de Marne, 61 avenue du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

[2] Mairie de Paris, Direction de la Voirie et des Déplacements, 33-34 rue Jean-Jacques Rousseau, 94200 Ivry sur Seine, France

[3] CEREVE, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes, 6-8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex, France

Résumé

Lors d'événements pluvieux, de grandes quantités d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et de métaux lourds pénètrent dans le réseau d'assainissement suivant deux voies d'introduction principales : les ruissellements de toitures et de chaussées. La diminution de ces entrées, nécessaire à la réduction des rejets urbains de temps de pluie, suppose que l'on dispose de données précises sur la nature et l'origine des polluants. Ce travail, focalisé sur les sédiments de stations de relevage, a pour objectif de caractériser quantitativement (teneurs) et qualitativement (distributions) la pollution associée aux ruissellements de chaussées. Les niveaux de pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, respectivement estimés à 80 et 24 µg.g^{-1} ms, sont comparables à ceux rapportés par la littérature. De la même manière, les niveaux de pollution en métaux sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les études antérieures. Cependant, une diminution des teneurs en Pb, conséquence positive de la récente limitation des émissions automobiles, et une augmentation des teneurs en Cu, probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage sur les axes routiers considérés, ont été notées. L'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de stations de relevage a, quant à elle, souligné l'existence de contaminations d'origines diverses. La pollution en composés aliphatiques provient, en effet, de la combinaison d'apports biologiques (organes végétaux) et pétroliers (huiles lubrifiantes, carburants, etc.) alors que la pollution en composés aromatiques est majoritairement pyrolytique (particules d'échappement) avec des traces de contaminations pétrolières.

Abstract

During rain events, great quantities of hydrocarbons (aliphatic and aromatic) and heavy metals enter the combined sewer by way of roof and road runoff. The decrease of these inputs, necessary to the combined sewer overflow reduction, requires knowledge of pollutant nature and origin. This work, focused on lift station sediments, aims to characterise the contents and fingerprints of pollutants associated to road runoff. Hydrocarbon contamination levels, calculated at 80 and 24 µg.g^{-1} dw for aliphatic and aromatic compounds, are of the same order of magnitude than those reported in the literature. In the same way, heavy metal contamination levels are in a good agreement with previous studies. Nevertheless, a decrease of Pb contents, induced by the recent restriction of the Pb traffic emission, and an increase of Cu contents, probably linked to the occurrence of intensive brake lining abrasion, were noticed. Moreover, hydrocarbon fingerprints underline

the variability of the hydrocarbon origin. Indeed, aliphatic distributions reflect the combination of biologic (vegetal) and petrogenic (lubricating oils, gasoline, etc.) inputs, while aromatic distributions indicate a major pyrolytic origin with traces of petrogenic contaminations.

1 Introduction

Au sein des zones urbaines, on dénombre une quantité très importante de sources d'hydrocarbures et de métaux (trafic automobile, industries, chauffage résidentiel, etc.). Une partie substantielle de ces polluants se retrouve au sein du réseau d'assainissement, engendrant des problèmes de gestion, particulièrement lors des événements pluvieux. En effet, par temps de pluie, les réseaux d'assainissement des villes mènent aux stations d'épuration des volumes d'effluents trop importants qui ne peuvent être traités. Ainsi, des déversements, communément appelés rejets urbains de temps de pluie, ont lieu dans le milieu naturel (rivières, lacs, mer). Ces déversements ont des impacts très négatifs sur les milieux récepteurs : désoxygénation du milieu due aux apports de matière organique fortement biodégradable, pollution microbiologique liée à l'apport d'agents pathogènes et effets toxiques produits par les micropolluants organiques (hydrocarbures, produits phytosanitaires, etc.) et minéraux (métaux lourds).

Afin de résoudre ces problèmes, la politique, mise en place actuellement sur l'agglomération parisienne, consiste à compléter la gestion dite en aval (bassin de rétention, etc.) par une gestion préventive exercée plus en amont. Ce type de gestion suppose que l'on dispose de données précises, d'une part, sur les sources de micropolluants et, d'autre part, sur les Voies d'Introduction des polluants dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). Ainsi, un programme de recherche visant à comprendre le transfert des micropolluants en milieu urbain depuis l'émission jusque leur pénétration dans le réseau d'assainissement a été initié en 2000 (Equipe de recherche du Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, sous la direction de G. Chebbo et R. Moilleron). La Figure 1 schématise le parcours des polluants en milieu urbain considéré dans ce programme.

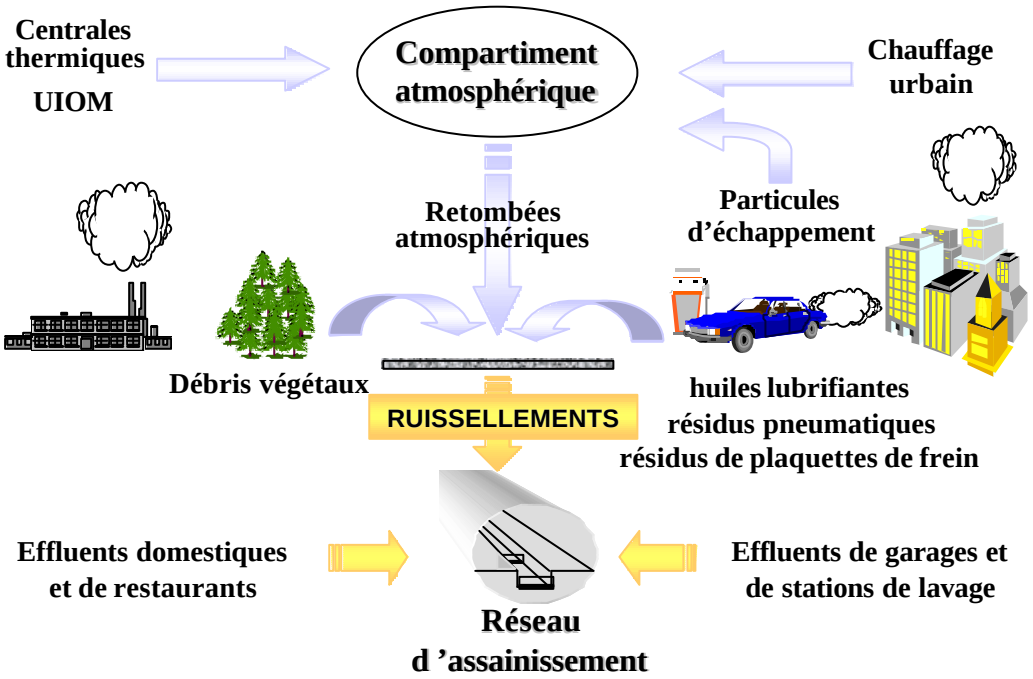


Figure 1 : transfert des micropolluants en milieu urbain

Les polluants émis par les diverses sources peuvent être introduits dans le compartiment atmosphérique ou directement déposés sur les surfaces urbaines. Quel que soit

leur mode d'introduction dans l'environnement, ces polluants seront, en partie, introduits dans le réseau lors des événements pluvieux. En effet, la pluie, avant de pénétrer dans le réseau d'assainissement, lessive l'atmosphère, corrode les différentes surfaces urbaines (toitures et façades de bâtiments) et entraîne les dépôts accumulés par temps sec sur les surfaces imperméables (toitures, chaussées, trottoirs). Outre les ruissellements de surfaces, les apports directs dans le réseau (effluents domestiques, industriels, de garages, etc.) constituent la seconde VIRA possible.

Ce travail, qui s'inscrit dans ce programme, est focalisé sur l'étude des VIRA et, plus précisément, des ruissellements de chaussées. Sa finalité est de caractériser la pollution en hydrocarbures et métaux lourds associée aux ruissellements de chaussées en s'appuyant sur le réseau de Stations de Relevage (SR) de l'agglomération parisienne. Ainsi, en collaboration avec la direction de la voirie et des déplacements, des campagnes de prélèvements de sédiments ont été menées dans un grand nombre de SR. Sur tous les échantillons, les teneurs en eau et matière organique ont été mesurées et les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux lourds (Fe, Zn, Pb, Cu et Cd) ont été dosés. Les objectifs sont, d'une part, d'évaluer les niveaux de contamination de ces ruissellements et, d'autre part, de déterminer, par l'étude des distributions, l'origine des contaminations.

2 Matériel et méthode

2.1 Sites et procédures d'échantillonnage

Lors d'événements pluvieux, les eaux de ruissellement de chaussées sont entraînées via les avaloirs dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Dans les tunnels routiers, où les conditions topographiques ne permettent pas cet écoulement gravitaire, des systèmes de pompage des eaux de ruissellement sont implantés. Ces structures, communément appelées Stations de Relevage (SR), sont constituées d'une chambre de collecte et d'une salle de pompage (Figure 2).

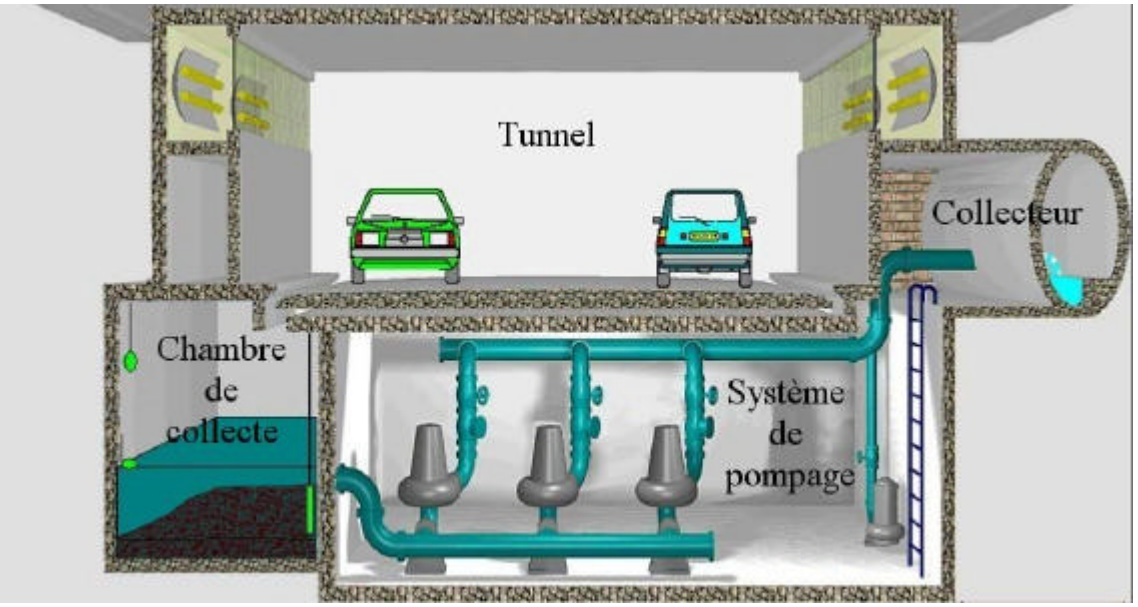


Figure 2 : schéma de fonctionnement d'une station de relevage

Les eaux de ruissellement sont récupérées par gravité dans la chambre de collecte. Le fonctionnement du système de pompage, assurant l'injection des eaux ruisselées dans les collecteurs du réseau, est asservi à la hauteur d'eau présente dans la chambre de collecte. Les

pompes se déclenchent lorsque le niveau d'eau atteint un capteur situé à quelques mètres de hauteur et s'arrêtent lorsque le capteur situé à quelques dizaines de centimètres du sol dépasse le niveau d'eau. Dans les SR, les chambres de collecte agissent comme de véritables pièges à sédiments. Les conditions hydrauliques – faible débit induit par le volume important des chambres (volume médian de 80 m^3) – sont, en effet, favorables à la décantation d'une grande partie des particules présentes dans les eaux de ruissellement. La comparaison entre les flux entrant de matière en suspension (MES) – calculés en se basant sur des travaux antérieurs qui ont montré que la charge en MES des ruissellements de chaussées parisiennes était de 1.3 $g.l^{-1}$ (Muller, 2002) – et la cinétique d'accumulation de sédiments dans les SR a permis d'estimer à approximativement 70 % la fraction de MES piégée dans les SR.

Dans le cadre de cette étude, des sédiments accumulés dans les SR ont été collectés. Pour l'ensemble des campagnes de prélèvement, une procédure d'échantillonnage identique a été suivie : (1) évacuation de la lame d'eau résiduelle par le déclenchement manuel des pompes, (2) prélèvement en surface (10 cm de profondeur), à l'aide d'une pelle en PVC (250 ml), d'échantillons en 3 points distincts de la chambre de collecte, (3) mélange et stockage des 3 prélèvements dans un flacon en PVC (1 l).

On dénombre, sur l'ensemble de la ville de Paris, 49 SR qui drainent une surface totale de 42 ha. Ces SR sont principalement réparties autour des axes majeurs de circulation c'est-à-dire les voies périphériques et les voies sur berge. La Figure 3 présente les positions des SR considérées dans le cadre de notre étude.

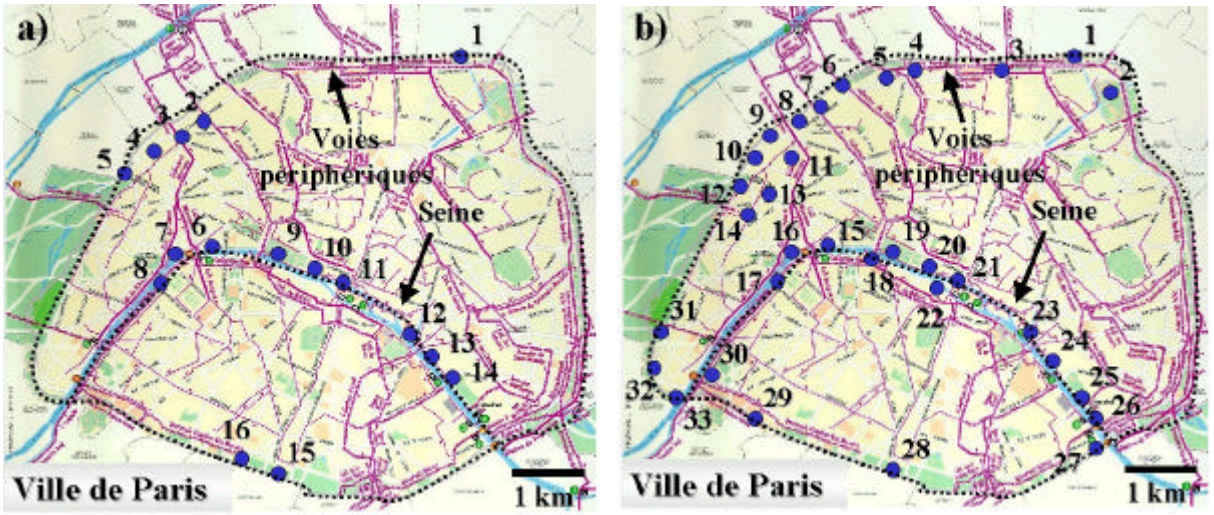


Figure 3 : localisation des stations de relevage utilisées pour l'étude de la pollution organique (a) et métallique (b)

Les caractérisations de la pollution organique (teneur en matière organique et hydrocarbures) et de la pollution métallique ont respectivement été réalisées en s'appuyant sur 16 SR (surface drainée de 8 ha) et 33 SR (surface drainée de 35 ha).

2.2 Procédures analytiques

2.2.1 Mesure des paramètres physico-chimiques

Une caractérisation de la nature physico-chimique des sédiments de SR a été effectuée. L'humidité et les teneurs en matière organique (MO) ont été mesurées sur les échantillons provenant des 16 SR présentées en Figure 3a. Les mesures des teneurs en eau ont

été réalisées par séchage dans une étuve à 40°C jusqu'à poids constant. Les mesures des teneurs en MO ont été réalisées par calcination à 480°C selon la norme AFNOR NFU-44-160.

2.2.2 Analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

Conditionnement du matériel d'extraction. Afin d'éviter toute contamination de la verrerie utilisée lors de l'extraction des hydrocarbures, plusieurs précautions ont été respectées. L'ensemble des solvants organiques (CH_2Cl_2, CH_3OH, C_6H_{14}) ont été purifiés par distillation avant usage. La verrerie a été traitée comme suit : (1) nettoyage dans une solution de Decon (Prolabo) à 5 % avec de l'eau osmosée (Milli-Ro 5 Plus, Millipore), (2) rinçage à l'eau osmosée, (3) grillage dans un four à 450°C pour éliminer toute trace d'impuretés organiques.

Extraction et séparation des hydrocarbures particulaires. Les sédiments frais sont placés dans une étuve à 40°C jusqu'à poids constant. Une masse sèche d'environ 500 mg est prélevée. Avant d'extraire les hydrocarbures dans cette matrice, des étalons internes deutériés sont ajoutés. Pour les hydrocarbures aromatiques, le naphtalène D8, le phénanthrène D10, le pyrène D10, le benzo[*a*]pyrène D12, le benzo[*ghi*]pérylène D12, et pour les hydrocarbures aliphatiques, le dodécane D26, le tétracosane D50 et le triacontane D62. Les 500 mg de matière sèche sont alors extraits par extraction micro-ondes (Soxwave) dans un mélange constitué de 35 ml de CH_2Cl_2 et 5 ml de CH_3OH. La fraction organique est ensuite concentrée à 5 ml avec un évaporateur rotatif (Büchi) à température ambiante sous vide. La fraction ainsi obtenue est évaporée à sec sous flux d'azote (N5.0, Linde Gaz). L'extrait sec est repris dans 500 µl de C_6H_{14}. La séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques contenus dans cet aliquote est réalisée sur une colonne de verre (5.5 mm de diamètre par 30 cm de longueur) contenant 2 g de silice activée (Aldrich, 70-230 mesh, 60 Å), en éluant, après conditionnement, respectivement avec 4 ml de C_6H_{14} puis 6 ml d'un mélange C_6H_{14}/CH_2Cl_2 (80/20, v/v). Les hydrocarbures aliphatiques sont élués avec le C_6H_{14} (F1) et les hydrocarbures aromatiques avec le mélange C_6H_{14}-CH_2Cl_2 (F2). F1 et F2 sont ensuite évaporés jusqu'à un volume de 50-100 µl sous flux d'azote avant quantification.

Analyse chromatographique par CG-SM. Les hydrocarbures, aliphatiques et aromatiques, sont quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) sur un appareil GCD 1800 A (Hewlett Packard). La colonne utilisée est une colonne capillaire PONA (50 m x 0.20 mm DI). Le gaz vecteur est de l'hélium (qualité 5.6, Linde Gaz) à un débit de 1.0 ml/min. L'injecteur est à 300°C et le volume injecté est de 1 µl. La température est programmée de 70 à 300°C avec une rampe de température de 5°C/min. La température du détecteur est fixée à 280°C. La quantification des hydrocarbures est réalisée par l'intermédiaire des étalons standards internes suivant l'équation :

$$\text{équation (1)} \qquad C_x \;?\; \frac{A_D}{A_x} ?C_D$$

où C_x, A_x et C_D, A_D sont les concentrations et les aires des pics correspondant respectivement à l'hydrocarbure à quantifier et à l'étalon interne deutérié. L'utilisation de plusieurs étalons internes deutériés permet de prendre en compte la variation de sensibilité d'un hydrocarbure à l'autre. L'extraction et la procédure de quantification ont été validées par l'utilisation d'un échantillon certifié : le sédiment marin SRM1941a (NIST) (Gonzalez *et al.*, 1999).

2.2.3 Analyse des métaux lourds

Sur l'ensemble des échantillons, le Fe, le Zn, le Pb, le Cu et le Cd ont été dosés. Ces éléments métalliques ont été mesurés par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction selon la norme AFNOR NF-ISO 11 885. L'ensemble des analyses a été effectué par des laboratoires agréés par le Ministère de l'Environnement, c'est à dire par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC).

3 Résultats et discussion

3.1 Caractéristiques des sédiments de station de relevage

3.1.1 Nature physico-chimique

Le Tableau 1, qui regroupe les paramètres physico-chimiques mesurés dans 16 SR, met en exergue une certaine variabilité de la nature du sédiment d'une SR à l'autre.

Tableau 1 : paramètres physico-chimiques (humidité et MO) et teneurs en hydrocarbures aliphatiques (HA) et aromatiques (HAP) mesurés dans les sédiments issus de 16 SR

	Paramètres physico-chimiques (%)		**Teneurs en hydrocarbures ($\mu g.g^{-1}ms$)**	
Sites	**Humidité**	**MO**	**HA totaux**	**HAP totaux**
1	50	13.7	311	23.5
2	68	25.6	145	23.6
3	70	16.6	35	55.6
4	35	5.5	45	29.7
5	67	22.2	41	43.3
6	67	22.9	125	15.2
7	79	36.8	216	17.3
8	23	1.4	36	12.4
9	82	29.7	230	31.1
10	53	13.6	78	4.6
11	53	22.4	111	41.9
12	47	11.3	25	19.7
13	75	25.8	569	26.4
14	59	31.5	81	46.4
15	65	23.5	77	19.5
16	54	17.8	76	19.3
Min	**23**	**1.4**	**25**	**4.6**
d10	**41**	**8.4**	**35**	**13.8**
d50	**62**	**22.3**	**79**	**23.5**
d90	**77**	**30.6**	**270**	**44.9**
Max	**82**	**36.8**	**569**	**55.6**

Les 1er (d10), 5ème (d50) et 9ème (d90) déciles, calculés pour les 16 valeurs de teneurs en eau et en MO, témoignent de cette hétérogénéité. Ce constat est particulièrement prononcé pour les teneurs en MO qui sont comprises entre 1 et 37 % et pour lesquelles le rapport d90/d10 atteint 3,6. Les différences notées entre les SR semblent être en partie corrélées à la présence plus ou moins marquée de sources biologiques à proximité immédiate des tunnels. Ainsi par exemple, la SR n°9, située en face du jardin des Tuileries, est soumise à une forte contamination biologique et présente des sédiments fortement organiques (MO ? 27 %). Inversement, la SR n°4, isolée de toute source biologique, présente des sédiments peu organiques (MO ? 5 %). Nos résultats soulignent aussi le caractère local des contaminations biologiques. On observe, par exemple, que la SR n°10 (MO ? 14 %), géographiquement

proche de la SR n°9, n'est pas ou peu contaminée par les apports végétaux du jardin des Tuileries. De la même manière, le site n°7 (MO ? 37 %) est largement contaminé par les débris végétaux alors que le site n°8 (MO ? 1 %), situé à proximité, est exempt de tout apport biologique.

3.1.2 Teneurs en hydrocarbures

Le Tableau 1 synthétise les niveaux de contamination en Hydrocarbures Aliphatiques totaux (HA totaux) et Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques totaux (HAP totaux) mesurés dans les sédiments de 16 SR (Figure 3a). HA totaux désigne la somme des 24 *n*-alcanes compris entre *n*-C10 et *n*-C33 et de 2 isoprénoïdes (pristane et phytane). HAP totaux désigne la somme des 16 composés aromatiques de la liste prioritaire de l'US-EPA (Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine).

Hydrocarbures aliphatiques. La teneur médiane en HA totaux est d'environ 80 $\mu g.g^{-1}$ ms (Tableau 1). De la même manière que pour les paramètres physico-chimiques, les niveaux de contamination varient fortement d'une SR à l'autre. Les valeurs minimale et maximale respectivement de 25 et 570 $\mu g.g^{-1}$ ms et le rapport d90/d10 proche de 8 témoignent de cette variabilité. Le caractère fluctuant des teneurs en HA totaux des sédiments urbains mis en évidence dans ce travail a été rapporté par de nombreux auteurs. Par exemple, Gavens *et al.* (1982) et Colombo *et al.* (1999) ont montré que la contamination en hydrocarbures aliphatiques de sédiments contaminés par des ruissellements urbains variait respectivement de 43 à 224 $\mu g.g^{-1}$ ms et 0.1 à 240 $\mu g.g^{-1}$ ms. Outre la variabilité, nous notons que les niveaux de contamination rapportés par ces auteurs sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les sédiments de SR. Par ailleurs, les teneurs en HA totaux mesurées dans les sédiments de SR semblent être légèrement inférieures à celles observées dans les eaux de ruissellement de chaussées collectées au niveau des avaloirs. Lors des travaux menés dans le quartier du « Marais » (4ème arrondissement, Paris), les niveaux de pollution en HA totaux de la fraction particulaire des eaux ruisselées ont, en effet, été estimés à 400-600 $\mu g.g^{-1}$ ms (Gonzalez, 2001 ; Moilleron *et al.*, 2002). Cette différence est probablement la conséquence des phénomènes de dégradation auxquels sont soumises les molécules organiques au cours de leur stockage dans la chambre de collecte.

Hydrocarbures aromatiques. La teneur médiane en HAP totaux mesurée dans les sédiments de SR est de 24 $\mu g.g^{-1}$ ms (Tableau 1). Contrairement aux HA, les niveaux de contamination sont relativement homogènes sur l'ensemble des SR puisque le rapport d90/d10 est proche de 3. La pollution en HAP des sédiments de SR semble comparable à celle des eaux de ruissellement de chaussées des axes routiers hautement fréquentés puisque Xanthopoulos et Hermann (1992) et Krein et Schorer (2000), dont les travaux concernaient des tronçons d'autoroutes, ont évalué les teneurs en HAP de la fraction particulaire des eaux de ruissellement à, respectivement, 17 et 16 $\mu g.g^{-1}$ ms. Dans le cas de chaussées moins fréquentées, les niveaux de pollution en HAP sont moindres. En effet, les expérimentations menées dans le quartier résidentiel du « Marais » (4ème arrondissement, Paris) ont montré que les teneurs en HAP de la fraction particulaire des eaux de ruissellement de rues mineures (rue Duval et Vieille du Temple) étaient comprises entre 1 et 5 $\mu g.g^{-1}$ ms (Gonzalez *et al.*, 2000).

3.1.3 Teneurs en métaux lourds

Le Tableau 2 présente les teneurs en métaux lourds mesurées dans les sédiments prélevés dans 33 SR (Figure 3b).

Tableau 2 : teneurs métalliques (µg.g^{-1} ms) mesurées dans les sédiments issus de 33 SR

	Fe	Zn	Pb	Cu	Cd
Min	10546	237	161	114	0.8
d10	21353	798	420	330	1.6
d50	27842	1629	767	787	2.7
d90	36308	2824	1331	1141	4.6
Max	41000	4371	1614	2180	11.4

Les teneurs médianes en Fe, Zn, Pb, Cu et Cd ont respectivement été calculées à 27800, 1630, 770, 790 et 2,7 µg.g^{-1} ms. Les fluctuations autour de ces valeurs médianes sont relativement faibles puisque, pour tous les métaux, les rapports d90/d10 sont inférieurs ou égaux à 3,5.

Les niveaux de pollution mesurés dans les sédiments de SR sont comparables à ceux des ruissellements de chaussées. Xanthopoulos et Hermann (1992) et Wüst *et al.* (1994) ont, en effet, rapporté que les teneurs en Zn, Pb et Cu dans la phase particulaire des eaux de ruissellement de chaussées étaient, respectivement, de 1720/1770, 1050/1220 et 540/570 µg.g^{-1} ms. Nous notons cependant, qu'à l'exception du Zn pour lequel il existe une similarité entre notre teneur médiane (1630 µg.g^{-1} ms) et celles de ces 2 études, nos teneurs en Pb et en Cu sont légèrement différentes de celles obtenues par ces 2 auteurs. Les niveaux de contamination en Pb des sédiments de SR (770 µg.g^{-1} ms), plus faibles que ceux mesurés en 1992 et 1994, sont probablement la conséquence positive de la mise en place, ces 10 dernières années, d'une politique visant à diminuer les émissions de Pb par le parc automobile. Inversement, nos niveaux de pollution en Cu (790 µg.g^{-1} ms) dépassent légèrement ceux rapportés par Xanthopoulos et Hermann (1992) et Wüst *et al.* (1994). Ce surplus de Cu est vraisemblablement lié aux caractéristiques du trafic automobile des voies sur berge et voies périphériques. La haute fréquentation et surtout la saturation quotidienne de ces 2 axes induisent une utilisation intensive des systèmes de freinage. Or, de nombreuses études, focalisées sur les émissions métalliques du trafic routier, ont montré que l'abrasion des plaquettes de frein générait localement de grandes quantités de Cu (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001).

3.2 Signatures des hydrocarbures associés aux sédiments de stations de relevage

Ce paragraphe est consacré à l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de SR. L'objectif est de déterminer l'origine des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques en combinant différents outils (identification de molécules spécifiques, ratios, etc.).

3.2.1 Hydrocarbures aliphatiques

Hydrocarbures aliphatiques résolus. Plus de 20 composés aliphatiques résolus (*n*-C10 à *n*-C33) et 2 isoprénoïdes (pristane et phytane) ont été identifiés dans les sédiments de SR. La Figure 4 représente les distributions relatives en HA pour chacune des SR.

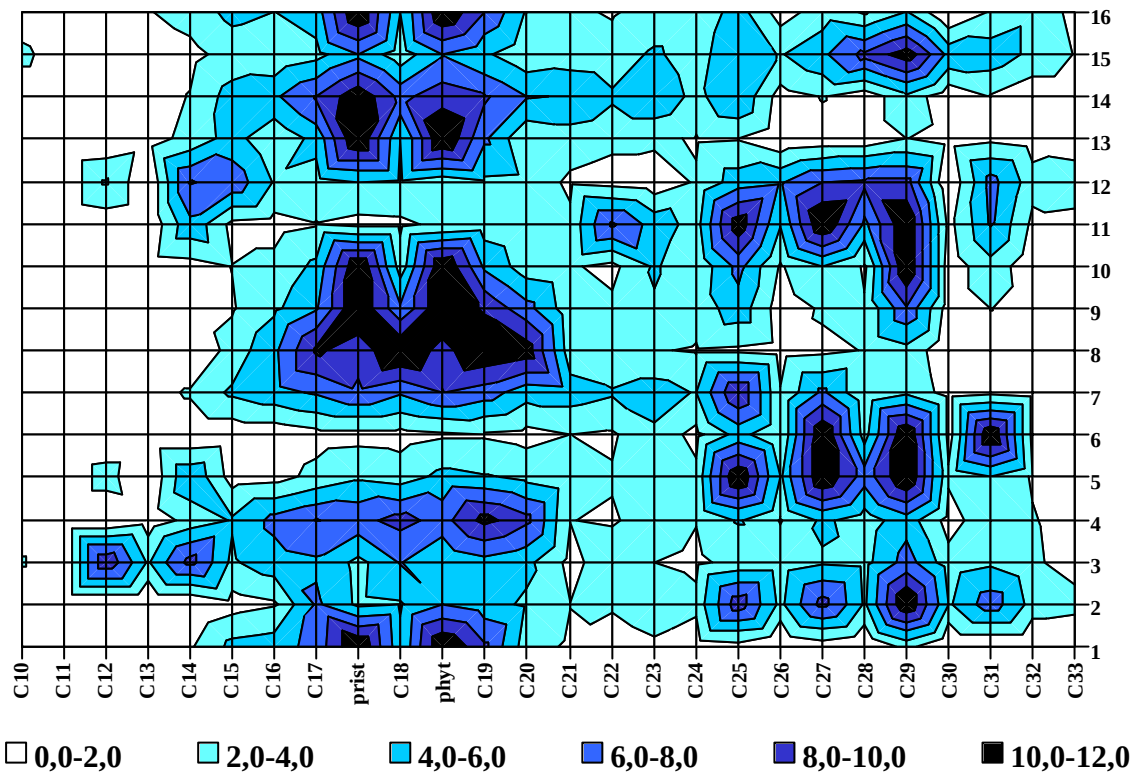


Figure 4 : distribution (%) des hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments de 16 SR

Cette figure met clairement en évidence le profil bimodal des distributions avec une première bosse centrée autour des composés pristane, *n*-C18 et phytane et une seconde bosse située autour des composés *n*-C27 et *n*-C29. L'abondance de *n*-C18 est indicative d'une contamination pétrolière (huiles moteurs) (Colombo *et al.*, 1989) tandis que celle des *n*-C27 et *n*-C29 est le reflet d'une contamination d'origine biologique et plus particulièrement végétale (Aboulkassim et Simoneit, 1995 ; Moreda *et al.*, 1998). Cependant, bien que l'ensemble des distributions présente des profils bimodaux, les importances relatives de chacune des 2 bosses varient d'une SR à l'autre. Dans certaines SR, la bosse axée autour de *n*-C18 est prépondérante (cas des SR n°1, 8, 13, 16), témoignant de la prédominance des apports pétroliers, alors que pour d'autres, la bosse centrée autour de *n*-C27 et *n*-C29 est plus importante (cas des SR n°2, 5, 6, 11, 15) reflétant la prédominance des apports biologiques.

Afin de déterminer le type d'apport majoritaire en HA, le ratio entre les composés de bas poids moléculaire (? 20 carbones) et les composés de haut poids moléculaire (> 20 carbones) est communément utilisé (BPM/HPM). Il est admis qu'un rapport BPM/HPM inférieur à l'unité est le témoin d'une contamination biologique prédominante alors qu'un rapport supérieur à cette valeur indique que l'origine de la pollution est majoritairement pétrolière (Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Les valeurs de ces ratios et, en particulier, l'écart important entre les d10 et d90 respectivement calculés à 0,38 et 3,8 (d90/d10 = 10) mettent en exergue la variabilité de l'origine des HA d'une SR à l'autre (Tableau 3).

Tableau 3 : indices aliphatiques et aromatiques calculés pour les sédiments de 16 SR

	Indices aliphatiques					Indices aromatiques			
	BPM/HPM	**UCM**	**UCM/R**	**CPI (>20)**	**? alc/C16**	**BMP/HPM**	**P/A**	**Fluo/Pyr**	**BaA/Chry**
1	8.6	10515	34	3.8	20	0.4	120	1.4	0.7
2	0.5	2659	18	2.7	60	0.1	55	0.7	0.5
3	1.8	338	10	1.3	20	1.3	0.1	0.5	1.1
4	1.8	731	16	1.9	15	0.2	86	0.4	0.5
5	0.5	2192	53	2.4	81	1.2	0.2	0.5	0.9
6	0.1	1998	16	7.3	135	0.4	57	0.7	3.5
7	1.2	6711	31	2.2	19	0.4	7	0.9	0.5
8	3.8	682	19	1.7	18	0.1	24	0.9	0.5
9	1.9	11485	50	2.5	28	1.1	0.2	0.5	1.1
10	1.2	3272	42	4.4	40	1.3	0.2	0.5	0.8
11	0.3	4397	40	2.2	77	0.2	26	0.6	0.5
12	0.9	1732	70	1.7	27	0.2	23	0.8	0.5
13	3.8	29382	52	1.6	41	0.2	40	0.7	0.4
14	1.8	3544	44	2.3	18	1.2	0.3	0.6	0.9
15	0.6	4751	62	1.4	42	0.9	0.3	0.5	1.3
16	2.3	2884	38	1.9	26	0.2	3	0.7	0.5
min	**0.1**	**338**	**10**	**1.3**	**15**	**0.1**	**0.1**	**0.38**	**0.42**
d10	**0.4**	**707**	**16**	**1.5**	**18**	**0.2**	**0.2**	**0.46**	**0.46**
d50	**1.5**	**3078**	**39**	**2.2**	**28**	**0.4**	**15.1**	**0.65**	**0.62**
d90	**3.8**	**11000**	**57**	**4.1**	**79**	**1.2**	**71.4**	**0.89**	**1.18**
max	**8.6**	**29382**	**70**	**7.3**	**135**	**1.3**	**120.4**	**1.42**	**3.50**

Pour les indices aliphatiques : BPM = Bas Poids Moléculaire (? 20 carbones) ; HPM = Haut Poids Moléculaire (> 20 carbones) ; UCM = Unresolved Complex Mixture (composés aliphatiques non résolus) ; R = Resolved (composés aliphatiques résolus) ; CPI = Carbon Preference Index (indice du carbone préférentiel) ; ?alc = somme des *n*-alcanes. **Pour les indices aromatiques** : BPM = Bas Poids Moléculaire (2, 3 cycles) ; HPM = Haut Poids Moléculaire (4 à 6 cycles) ; P = Phénanthrène ; A = Anthracène ; Fluo = Fluoranthène ; Pyr = Pyrène ; BaA = Benzo[a]Anthracène ; Chry = Chrysène.

Pour certaines SR (groupe 1 constitué des sites n°1, 8, 13 et 16), le ratio est compris entre 2,3 et 8,6, confirmant le caractère majoritairement pétrolier de la contamination en HA alors que pour d'autres (groupe 2 constitué des sites n°2, 5, 6, 11, 15), caractérisés par des ratios inférieurs à 0,6, la contamination biologique semble prédominante. Pour d'autres sites (n°7, 10, 12), les ratios proches de l'unité témoignent d'un équilibre entre les apports biologique et pétrolier en composés aliphatiques.

La détermination de l'origine de la contamination en HA peut aussi s'appuyer sur la proportion de composés aliphatiques à chaînes carbonées impaires. Ces derniers, largement majoritaires dans les végétaux, constituent, en effet, des traceurs de la pollution biologique. Des outils tels que le rapport ? *n*-alcanes/*n*-C16 ou l'indice du carbone préférentiel (CPI : Carbon Preference Index), correspondant au rapport entre les *n*-alcanes impairs et les *n*-alcanes pairs, ont été définis. Il est admis que les valeurs du ratio ? *n*-alcanes/*n*-C16 sont importantes (? 50) dans le cas d'une contamination biologique et plus faible (? 15) dans le cas d'une pollution pétrolière (Colombo *et al.*, 1989). De même, des valeurs de CPI proches de l'unité sont typiques des pollutions pétrolières alors que des valeurs plus importantes, de l'ordre de 4-5, sont révélatrices d'une contamination d'origine biologique (Bomboi et Hernandez, 1990 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Wang *et al.*, 1997). Le Tableau 3 met en évidence l'hétérogénéité des valeurs de ces indices entre les différentes SR. Ainsi, les valeurs du ratio ? *n*-alcanes/*n*-C16 sont assez faibles dans les SR du groupe 1 (20 à 40) et plus élevées dans celles du groupe 2 (40 à 140). De la même manière, si l'on excepte la SR n°1, les CPI des SR du groupe 1 sont relativement proches de l'unité (1,6 à 1,9) alors que ceux du

groupe 2 sont compris entre 1,4 et 7,3. Ces résultats tendent à confirmer les informations apportées par le rapport (BPM/HPM), à savoir que la pollution en HA provient de la combinaison d'apports biologiques et pétroliers et que, d'une SR à l'autre, les contributions relatives de ces 2 types d'apports varient.

Hydrocarbures aliphatiques non résolus. La chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse ne résout pas et n'identifie donc pas une proportion substantielle des hydrocarbures présents dans les échantillons. On fait généralement référence à l'ensemble de ces composés sous le nom d'UCM (Unresolved Complex Mixture) (Gough et Rowland, 1990). La présence de ces hydrocarbures détectés mais non résolus est à l'origine d'une enveloppe ou bosse dont l'aire est délimitée dans sa partie inférieure par la ligne de base du solvant et dans sa partie supérieure par la courbe définissant la ligne de base des pics résolus (Figure 5).

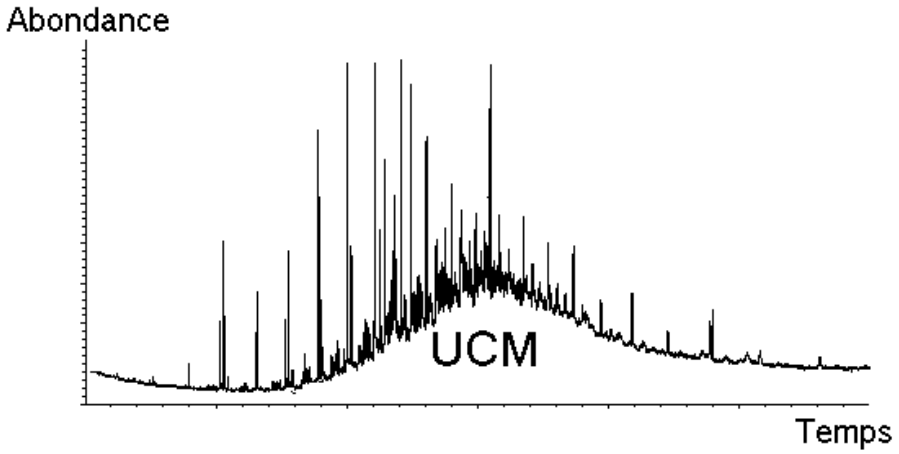


Figure 5 : chromatogramme présentant un UCM

L'UCM est un moyen d'identification des contaminations pétrolières. En effet, contrairement aux chromatogrammes d'hydrocarbures biologiques caractérisés par l'absence de bosse, nous notons sur les chromatogrammes des échantillons d'origine pétrolière la présence d'une bosse. Des travaux antérieurs ont montré que cette enveloppe était particulièrement prononcée pour les échantillons contaminés par des produits pétroliers biodégradés ou certaines fractions plus raffinées telles que les huiles lubrifiantes (Gough et Rowland, 1990 ; Wang *et al.*, 1999). Afin de quantifier l'importance de l'UCM, des indices ont été élaborés par différents auteurs. Un des indices les plus utilisés est le rapport UCM / hydrocarbures Résolus (UCM/R).

Pour tous les sédiments de SR, l'UCM est la composante majoritaire de la fraction aliphatique totale (composés résolus + UCM). Selon la SR considérée, l'UCM varie de 340 à 29400 $\mu g.g^{-1}$ ms et représente de 91 à 99 % de la fraction aliphatique totale (Tableau 3). Cette prédominance des hydrocarbures non résolus est illustrée par les ratios UCM/R compris entre 10 et 70 (Tableau 3). Ces valeurs élevées soulignent la contribution marquée des apports pétroliers à la pollution en hydrocarbures de toutes les SR puisque, selon la littérature, des UCM/R supérieurs à 2 sont caractéristiques des pollutions pétrolières (Aboulkassim et Simoneit, 1995 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Simoneit, 1989).

3.2.2 Hydrocarbures aromatiques

L'étude de la distribution en composés aromatiques constitue une source d'informations intéressante dans l'optique de l'identification de l'origine de la pollution et, en particulier, de la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières.

La répartition globale des HAPs constitue un premier outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Elle est fondée sur le principe de base selon lequel la distribution en HAP est dominée par des composés lourds (4 à 6 cycles) dans le cas de contaminations pyrolytiques et par des composés plus légers (2 et 3 cycles) dans le cas de pollutions pétrolières (Soclo *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Ainsi, les valeurs du rapport BPM/HPM inférieures à l'unité dans près de 70 % des sites ainsi que la valeur médiane calculée à 0,4 témoignent de la contribution marquée des sources pyrolytiques à la pollution en HAP des sédiments de SR (Tableau 3).

La détermination de l'origine de la pollution peut s'appuyer sur l'identification de composés caractéristiques, voire spécifiques, de certaines sources. La Figure 6, qui présente les distributions en HAP de 16 SR, met en exergue l'homogénéité des distributions dans l'ensemble des sites.

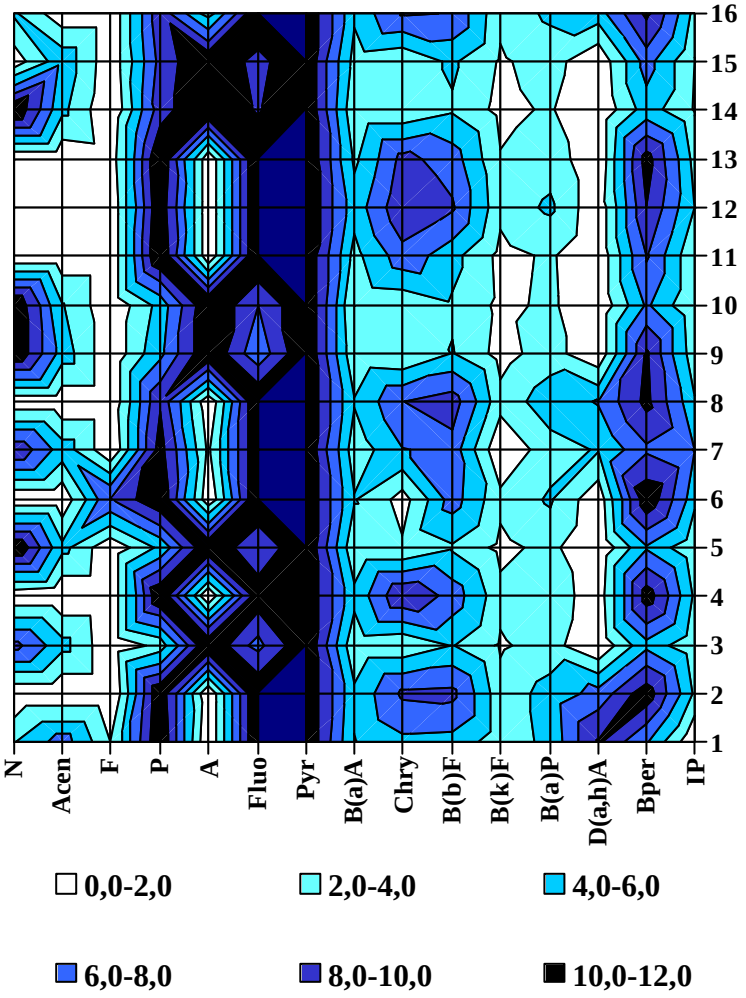


Figure 6 : distribution (%) des HAP dans les sédiments de 16 SR

Dans toutes les SR, le Phénanthrène (P), le Fluoranthène (Fluo) et le Pyrène (Pyr) sont majoritaires. Ces 3 composés représentent de 25 à 70 % des HAP totaux, la valeur médiane étant de 47 %. La présence dans ce groupe du Fluo et du Pyr témoigne de l'importance des apports pyrolytiques puisque ces composés sont considérés, par de nombreux auteurs, comme des produits provenant de la condensation à haute température de composés aromatiques de faibles poids moléculaires (Colombo *et al.*, 1989 ; Khalili, 1995; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Certains auteurs vont au-delà et considèrent le Fluo comme un indicateur de la combustion liée aux sources mobiles (Dorr *et al.*, 1996 ; Yang *et al.*, 1998). Outre la

prédominance de ce groupe de HAP, la Figure 6 met en relief les abondances en Chrysène (Chry) (6 % des HAP totaux) et en Benzo[*ghi*]pérylène (Bper) (9 % des HAP totaux). Le Chry est lui aussi un composé caractéristique de la contamination par les sources pyrolytiques. Selon Zeng et Vista (1997) les échantillons contaminés par des hydrocarbures émanant de processus de combustion présentent une abondance en Chry alors que ceux contaminés par des hydrocarbures autres (pétroliers + biologiques) ont une concentration en Chry moindre. La présence marquée de Bper, unanimement reconnu comme étant un traceur des échappements automobiles (Cass, 1998 ; Fraser *et al.*, 1998 ; Freeman et Cattel, 1990 ; Sharma *et al.*, 1997), permet, quant à elle, d'identifier les particules d'échappements comme une source prépondérante de contamination en HAP des sédiments de SR.

Afin de déterminer l'origine des contaminations en HAP, un certain nombre d'indices a été établi. Parmi les plus fréquemment utilisés, figurent les ratios Phénanthrène / Anthracène (P/A), Fluoranthène / Pyrène (Fluo/Pyr) et Benzo(a)Anthracène / Chrysène (BaA/Chry). Le rapport P/A est faible (4 à 10) pour les HAP émis lors des processus de combustion, alors qu'il est assez important pour les HAP d'origine pétrolière (Budzinski *et al.*, 1997 ; Zeng et Vista, 1997). Ainsi Budzinski, dans le cadre de son étude sur des sédiments marins (Budzinski *et al.*, 1997), a défini deux classes. La première d'entre elles correspond aux entrées pétrolières et est caractérisée par un P/A>10. La seconde correspond aux origines pyrolytiques et est caractérisée par un P/A<10. Le ratio Fluo/Pyr semble, au regard de la littérature, pouvoir être aussi utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur inférieure à l'unité étant le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur supérieure à 1 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999). De la même manière, le rapport B(*a*)A/Chry est plus faible pour des HAP d'origine pétrolière que pour ceux d'origine pyrolytique (Zeng et Vista, 1997). Le Tableau 3 synthétise les valeurs de ces 3 ratios pour les sédiments de SR. Nous observons que, dans 50 % des SR, le ratio P/A est supérieur à 10 (valeur médiane de 15,1) et que, dans la quasi-totalité des sites, les rapports Fluo/Pyr et BaA/Chry sont inférieurs à l'unité (valeurs médianes respectivement de 0,65 et 0,62). La contamination pyrolytique mise en évidence précédemment n'est donc pas exclusive puisque les valeurs de ces ratios soulignent la contribution des sources pétrolières, telles que les huiles lubrifiantes et graisses automobiles, à la pollution en HAP des SR.

4 Conclusion

En 2000, un programme de recherche visant à améliorer notre connaissance du transport des hydrocarbures et des métaux, depuis leur émission jusque leur introduction dans le réseau d'assainissement, a été initié au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement. Cette étude, intégrée dans ce programme, a pour but de caractériser la pollution pénétrant dans le réseau via l'une des principales VIRA : les ruissellements de chaussées.

Les niveaux de pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des ruissellements de chaussées, respectivement estimés à 80 et 24 $\mu g.g^{-1}$ ms, sont comparables à ceux rapportés par la littérature. De la même manière, les niveaux de pollution en métaux sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les études antérieures. Cependant, une diminution des teneurs en Pb, conséquence positive de la récente limitation des émissions automobiles, et une augmentation des teneurs en Cu, probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage sur les axes routiers considérés, ont été notées. De plus, l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de SR a souligné l'existence de contaminations d'origines diverses. La pollution en composés aliphatiques

provient, en effet, de la combinaison d'apports biologiques (organes végétaux) et pétroliers (huiles lubrifiantes, carburants, etc.) alors que la pollution en composés aromatiques a une origine majoritairement pyrolytique (particules d'échappement) avec des traces de contaminations pétrolières.

La caractérisation fine de la pollution introduite dans le réseau d'assainissement via les VIRA est indispensable à la compréhension des phénomènes de transfert et de stockage de polluants dans le réseau. Il semble donc primordial d'étendre notre champ de prospection à l'ensemble des VIRA c'est-à-dire de s'intéresser aux ruissellements de toitures et aux apports directs (effluents domestiques, industriels, etc.). La connaissance de l'ensemble des voies d'introduction des polluants dans le réseau permettra, en effet, la mise en place de systèmes de prévention ou de lutte contre la pollution dans le réseau.

Références bibliographiques

ABOULKASSIM T. et SIMONEIT B. (1995). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt : sources and applications". Environmental Science and Technology 29, 2473-2483.

BOMBOI M.T. et HERNANDEZ, A. (1990). "Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters". Water Research 25, 557-565.

BOULABASSI I. et SALIOT A. (1993). "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)". Oceanologica Acta 16, 145-161.

BUDZINSKI H., JONES I., BELLOCQ C., PIERARD P. et GARRIGUES, P. (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary". Marine Chemistry 58, 85-97.

CASS G.R. (1998). "Organic molecular tracers for particulate air pollution sources". Trends in Analytical Chemistry 17, 356-366.

COLOMBO J.C., LANDONI P. et BILOS C. (1999). "Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in "La Plata" area, Argentina". Environmental Pollution 104, 305-314.

COLOMBO J.C., PELLETIER E., BROCHU C. et KHALIL M. (1989). "Determination of hydrocarbon sources using n-alcane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina". Environmental Science and Technology 23, 888-894.

DORR G., HIPPELEIN M., KAUPP H. et HUTZINGER O. (1996). "Baseline contamination assessment for a new resource facility in Germany .6. Levels and profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah) in ambient air". Chemosphere 33, 1569-1578.

FRASER M., CASS G., SIMONEIT B. et RASMUSSEN R.A. (1998). "Air quality model evaluation data for organics. C6-C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds". Environmental Science and Technology 32, 1760-1770.

FREEMAN D.J. et CATTEL C.R. (1990). "Woodburning as source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons". Environmental Science and Technology 24, 1581-1585.

GAVENS A., REVITT D.M. et ELLIS J.B. (1982). "Hydrocarbon accumulation in freshwater sediments of an urban catchment". Hydrobiologia 91, 285-292.

GONZALEZ A. (2001). "Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris". Thèse de doctorat, Université de Paris XII. 313 p.

GONZALEZ A., GARNAUD S., CARPENTIER S., MOILLERON R. et THEVENOT, D.R. (1999). "Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon

determinations in urban runoff samples". Proceedings of the 8th international conference on urban storm drainage, Sydney (Australia) 4, 1816-1824.

GONZALEZ A., MOILLERON R., CHEBBO G. et THEVENOT D.R. (2000). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". Polycyclic Aromatic Compound Journal 20, 1-19.

GOUGH M.A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". Letters to Nature 344, 648-650.

KHALILI N.R. (1995). "PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emmissions". Atmospheric Environnement 29, 533-542.

KREIN A. et SCHORER M. (2000). "Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments" Water, Air and Soil 52, 1-21.

MOILLERON R., GONZALEZ A., CHEBBO G. et THEVENOT D.R. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". Water Research 36, 1275-1285.

MOREDA J.M., ARRANZ A., FDEZ DE BETONO S., CID A. et ARRANZ J.F. (1998). "Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge". The Science of the Total Environment 220, 33-43.

MULLER M. (2002). "Identification et caractérisation des apports d'hydrocarbures au réseau d'assainissement de la ville de Paris". DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université de Paris XII. 58 p.

SHARMA M., McBEAN E.A. et MARSALEK J. (1997). "Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in street and creek sediments". Water Quality Research 32, 23-35.

SIMONEIT B.R.T. (1989). "Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations". Journal of Atmospheric Chemistry 8, 251-275.

SOCLO H.H., GARRIGUES P. et EWALD M. (2000). "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marin sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas". Marine Pollution Bulletin 40, 387-396.

STERNBECK J., SJÖDIN A. et ANDRÉASSON K. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies". Atmospheric Environment 36, 4735-4744.

WANG Z., FINGAS M., LANDRIAULT M., SIGOUIN L., FENG Y. et MULLIN J. (1997). "Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds". Journal of Chromatography 775, 251-265.

WANG Z., FINGAS M. et PAGE D.S. (1999). "Oil spill identification". Journal of Chromatography 843, 369-411.

WECKWERTH G. (2001). "Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany)". Atmospheric Environment 35, 5525-5536.

WUST W., KERN U. et HERMANN R. (1994). "Street wash-off behaviour of heavy metals, polyaromatic hydrocarbons and nitrophenols". The Science of the Total Environment 146, 457-463.

XANTHOPOULOS C. et HERMANN R. (1992). "Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas". Pollutec-Novatech proceedings, Lyon (France), 43-53.

YANG H.H., LEE W.J., CHEN S.J. et LAI S.O. (1998). "Pah emission from various industrial stacks". Journal of Hazardous Materials 60, 159-174.

ZENG E.Y. et VISTA C.L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California .1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". Environmental Toxicology and Chemistry 16, 179-188.

Annexe 10. Article en préparation pour publication dans «La Revue des Sciences de l'Eau » sur la caractérisation en hydrocarbures et métaux des eaux de lavage de la voirie de la ville de Paris.

La Revue des Sciences de l'Eau *En préparation*

HYDROCARBURES ET METAUX ASSOCIES AUX EAUX DE LAVAGE DE LA VOIRIE : CAS DE LA VILLE DE PARIS

V Rocher*, S Azimi*, R Moilleron*, G Chebbo**, ***

[1] CEREVE, Faculté de Sciences et Technologie, Université Paris XII-Val de Marne, 61 avenue du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

**Cereve, ENPC, Cité Descartes, 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

[3] CEREVE, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes, 6-8 avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex, France

1 Introduction

Dans la plupart des grandes agglomérations urbaines, d'importants moyens humains et financiers sont employés pour le lavage de la voirie (rues, trottoirs, caniveaux). Cet effort consenti par les municipalités, est destiné à éviter l'encrassement des surfaces urbaines et à assurer des conditions sanitaires satisfaisantes.

Il existe différentes méthodes de lavage : le balayage manuel, le lavage au jet sous pression et l'aspiration mécanique. Le balayage manuel, réalisé quotidiennement dans les grandes agglomérations, consiste en un lavage des caniveaux par ouverture des bornes fontaine et un balayage de tous les déchets visibles vers l'avaloir. Le lavage au jet d'eau sous pression est effectué par des arroseuses-laveuses équipées de jets d'eau. L'eau utilisée est prélevée au niveau des bornes fontaine et aucun produit n'est ajouté. La vitesse de déplacement de ces véhicules varie, en fonction des caractéristiques du site à nettoyer, de 1 à 8 $km.h^{-1}$ et la vitesse moyenne est évaluée à 2 $km.h^{-1}$ (Garnaud, 1999). Dans le cas de grandes agglomérations, ce type de lavage est effectué plusieurs fois par semaine. Le lavage par aspiration mécanique est réalisé grâce à des aspiratrices de chaussées motorisées équipées d'un gicleur, servant à humecter la chaussée devant l'engin, d'une buse d'aspiration centrale et de 2 brosses rotatives balayant une largeur de 1 à 2 m. Les déchets ainsi récupérés sont stockés dans une cuve. Ce type d'engin nettoie le caniveau et une largeur de chaussée d'environ 1 m. Dans les grandes villes, le lavage par aspiration est effectué quotidiennement.

Quelle que soit la méthode utilisée, le lavage de la voirie entraine l'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes focalisés sur le lavage au jet d'eau sous pression. L'objectif est de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux (métaux lourds et éléments majeurs) introduite dans le réseau lors du lavage de la voirie au jet d'eau sous pression.

2 Matériel et méthode

2.1 Sites

Les expérimentations ont été menées dans le quartier résidentiel du Marais (centre de Paris, 4ème arrondissement) et dans le 13ème arrondissement de Paris (Place d'Italie) (Figure 1).

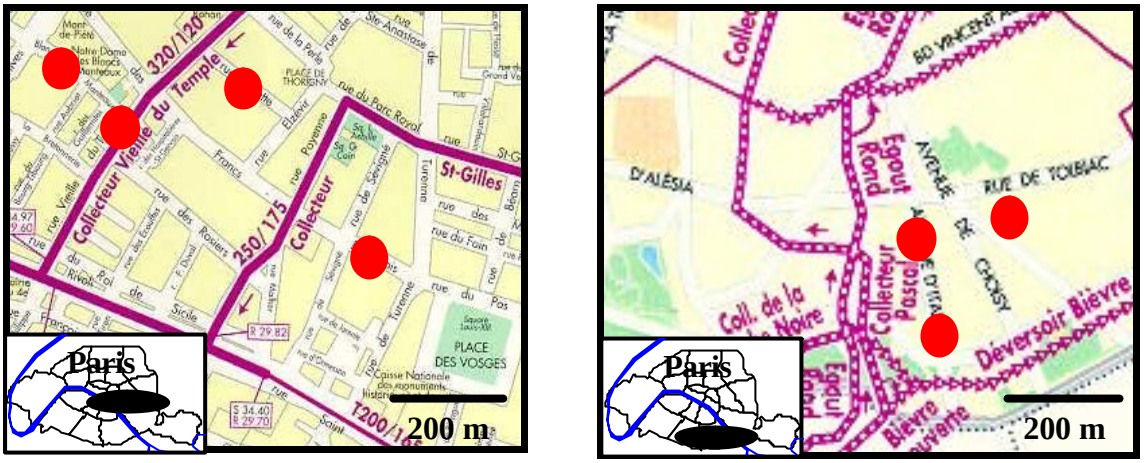


Figure 1 : localisation des sites d'échantillonnage des eaux de lavage de la voirie

Dans le quartier du Marais, les prélèvements ont été réalisés dans 4 rues différentes : rue Vieille du Temple, Francs Bourgeois, Rambuteau et Blanc Manteau. Ces 4 rues sont caractérisées par un revêtement en asphalte de bonne qualité et par un trafic routier modéré. Dans le 13ème arrondissement, les prélèvements ont été effectués sur une grande avenue (avenue d'Italie) au trafic relativement dense et sur une place accueillant de façon bi-hebdomadaire un marché de légumes.

2.2 Procédures d'échantillonnage

Les campagnes de prélèvement ont été menées en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de la ville de Paris (STPP). Les équipes du STPP ont reproduit, pour nos expérimentations, le lavage qu'elles effectuent habituellement dans le cadre de leurs fonctions (2 à 3 fois / semaine). Ainsi, des portions de chaussées comprenant le trottoir, le caniveau et une demi-route ont été nettoyées sur une longueur de 5 m (Figure 2).

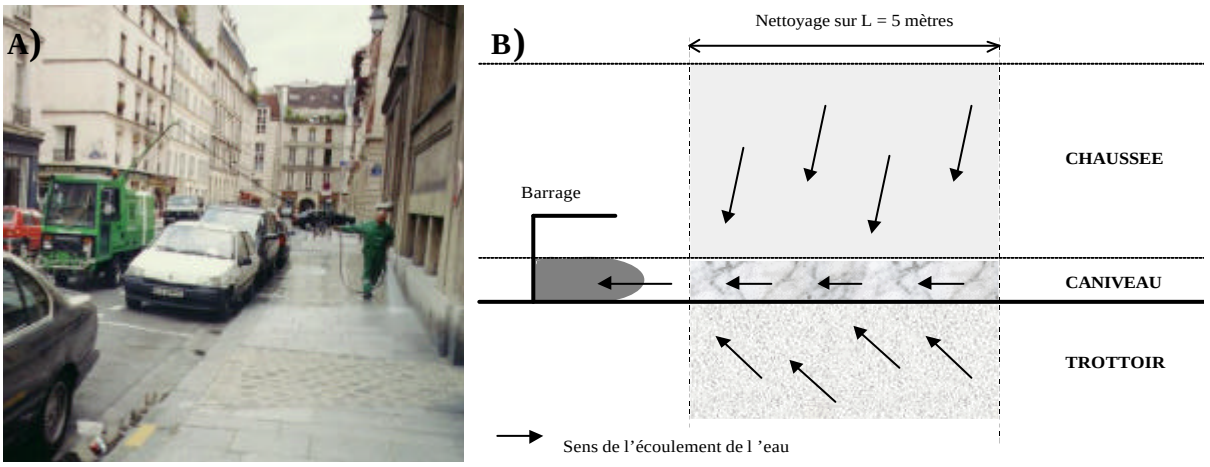


Figure 2 : (a) lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris et (b) schéma de principe du nettoyage des rues au jet

Les eaux de ruissellement produites par ce lavage ont été collectées, au niveau de l'avaloir, dans des bidons d'une contenance de 10 l. Sur l'ensemble du volume d'eau recupéré, un volume de 5 l a été prélevé pour analyse.

2.3 Procédures analytiques

2.3.1 Analyse des hydrocarbures

Les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes compris entre *n*-C8 et *n*-C33 et 2 isoprénoïdes [pristane et phytane]) et les hydrocarbures aromatiques (16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA et leurs dérivés substitués) ont été dosés dans les phases dissoutes et particulaires de l'ensemble des échantillons.

Extraction des hydrocarbures particulaires et dissous. Un volume de 2,5 l d'échantillon est filtré en utilisant une succession de filtres de 2,7 (GF/F, Whatman) à 0,45 µm (Millipore) de porosité préalablement grillés (450°C) ou extraits (sonication dans un bain de CH_2Cl_2). La phase particulaire est placée dans une étuve à 40°C jusqu'à poids constant. Avant d'extraire les hydrocarbures de cette matrice, des étalons internes deutériés sont ajoutés. Une masse de matière sèche d'environ 500 mg est alors extraite par micro-ondes (Soxwave) dans un mélange constitué de 35 ml de CH_2Cl_2 et 5 ml de CH_3OH. La fraction organique est ensuite concentrée à 5 ml avec un évaporateur rotatif (Büchi) à température ambiante sous vide. La fraction ainsi obtenue est évaporée à sec sous flux d'azote (N5.0, Linde Gaz). L'extrait sec est repris dans 500 µl de C_6H_{14}. Après addition des étalons internes deutériés, la phase dissoute est extraite par simple extraction liquide-liquide en ajoutant successivement 4 volumes de 30 ml de CH_2Cl_2. Chacune des 4 fractions est mélangée avec le filtrat pendant 10 min. Avant la dernière extraction, le pH est ajusté à 2 par ajout de H_2SO_4. Les extraits sont ensuite combinés, séchés par ajout de $CaCl_2$ et concentrés avec un évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 5 ml. La fraction ainsi obtenue est évaporée à sec sous flux d'azote, puis l'extrait sec est repris dans 500 µl de C_6H_{14}.

Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. La séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques est réalisée sur une colonne de verre (5,5 mm de diamètre par 30 cm de longueur) contenant 2 g de silice activée (Aldrich, 70-230 mesh, 60 Å), en éluant, après conditionnement, respectivement avec 4 ml de C_6H_{14} puis 6 ml d'un mélange C_6H_{14}/CH_2Cl_2 (80/20, v/v). Les hydrocarbures aliphatiques sont élués avec le C_6H_{14} (F1) et les hydrocarbures aromatiques avec le mélange C_6H_{14}-CH_2Cl_2 (F2). F1 et F2 sont ensuite évaporés jusqu'à un volume de 50-100 µl sous flux d'azote avant quantification.

Analyse chromatographique par CG-SM. Les hydrocarbures, aliphatiques et aromatiques, sont quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) sur un appareil GCD 1800 A (Hewlett Packard). La colonne utilisée est une colonne capillaire PONA (50 m x 0.20 mm DI). Le gaz vecteur est de l'hélium (qualité 5,6, Linde Gaz) à un débit de 1,0 ml/min. L'injecteur est à 300°C et le volume injecté est de 1 µl. La température est programmée de 70 à 300°C avec une rampe de température de 5°C/min. La température du détecteur est fixée à 280°C. La quantification des hydrocarbures est réalisée par l'intermédiaire des étalons internes deutériés.

2.3.2 Analyse des métaux

Treize métaux lourds (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V et Zn) et 6 éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na, P et S) ont été dosés dans les phases dissoutes et particulaires de l'ensemble des échantillons.

Traitement des échantillons. Un volume de 2,5 l d'échantillon est filtré en utilisant des filtres de 0,45 µm de porosité (nitrate de cellulose, Sartorius). La fraction particulaire

subit une digestion par un mélange d'acide nitrique, perchlorique et fluorhydrique dans des béchers en Téflon chauffés à 110°C sur des bancs à sable. Ce protocole dissout les argiles et les silicates et permet donc la récupération de la totalité des métaux. L'extrait liquide résultant de la digestion est évaporé à sec puis récupéré par 30 ml d'acide nitrique (1N). Cet aliquot est ensuite centrifugé (3000 g) afin d'agglomérer les résidus solides encore présents, et de ne garder que le substrat obtenu lors de la minéralisation. La solution ainsi obtenue est transvasée dans un flacon en polyéthylène de 100 ml et conservée à 5°C avant l'analyse. Un volume de 50 ml de la fraction dissoute est acidifié jusqu'à un pH de 1 par ajout d'acide nitrique concentré et est conservé à 5°C avant l'analyse.

Analyse par ICP-AES. Les éléments métalliques sont quantifiés par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES). L'appareil utilisé dans cette étude (Optima 3000, Perkin-Elmer) fonctionne en mode simultané, c'est à dire que tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Ces conditions d'analyses ont été optimisées pour un certain nombre d'éléments tels que Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr, Na et Si. La source d'émission utilisée est une torche à plasma axiale. Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale. L'appareil fonctionne avec un nébuliseur ultrasonique. Celui-ci permet de former des gouttes de même taille et « désolvatées » afin d'obtenir des limites de détection inférieures au $\mu g.l^{-1}$ pour la plupart des éléments.

3 Resultats et discussion

3.1 Teneurs en micropolluants

3.1.1 Cas des hydrocarbures

Les teneurs et concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été mesurées dans les phases particulaire et dissoute. Le tableau 1 synthétise les valeurs obtenues lors des expérimentations menées sur les différentes chaussées du 4ème et du 13ème arrondissement de Paris.

Hydrocarbures aliphatiques. Les teneurs en hydrocarbures aliphatiques sont relativement fluctuantes d'un site à l'autre puisqu'elles sont comprises entre 36 et 529 $\mu g.g^{-1}$ de matière sèche (ms) et que les premiers et derniers déciles (d10 et d90) ont respectivement été calculés à 40 et 330 $\mu g.g^{-1}$ ms (d90/d10 = 8). Ce même caractère fluctuant est observé pour les concentrations en hydrocarbures aliphatiques mesurées dans les phases dissoutes. Les concentrations sont, en effet, comprises entre 1,7 et 9,5 $\mu g.l^{-1}$ et les d10 et d90 sont respectivement de 1,8 et 11,1 $\mu g.l^{-1}$ (d10/d90 = 6,3). En dépit de cette variabilité, les niveaux médians de contamination des eaux de lavage de la voirie ont été estimés à 130 $\mu g.g^{-1}$ ms pour la phase particulaire et 4 $\mu g.l^{-1}$ pour la phase dissoute. Ces résultats mettent aussi en évidence le caractère particulaire de la pollution en hydrocarbures aliphatiques des eaux de lavage. Le calcul de la répartition de la pollution entre les phases particulaire et dissoute a montré que 95 à 97 % de la charge polluante est fixée sur les matières en suspension (MES). Par ailleurs, le tableau 1 montre clairement que, pour l'ensemble des sites, les hydrocarbures non résolus (Unresolved Complex Mixture, UCM), c'est-à-dire l'ensemble des hydrocarbures détectés mais non identifiés en chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse, est la composante majoritaire de la fraction aliphatique totale (composés résolus + UCM). Selon

la chaussée considérée, l'UCM, exclusivement particulaire, varie de 2100 à 7800 µg.g^{-1} ms et représente 92 à 98 % de la fraction aliphatique totale.

Tableau 1 : teneurs (µg.g-1) et concentrations (µg.l-1) en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurées dans les phases particulaire et dissoute des eaux de lavage de la voirie

Sites	n	Phase	HA totaux	UCM	HAP totaux	HAP sub.
Rue Vieille du Temple	1	P	529	5781	11,3	30,7
		D	9	< LD	< LD	< LD
Rue Francs Bourgeois	2	P	146	7767	18,8	17,0
		D	2	< LD	< LD	< LD
Rue Rambuteau	2	P	126	3665	4,2	5,4
		D	2	< LD	0,7	< LD
Rue du Blanc Manteau	1	P	82	5053	19,1	4,5
		D	4	< LD	0,3	< LD
Avenue d'Italie (amont)	1	P	36	2139	5,2	1,3
		D	2	< LD	< LD	< LD
Avenue d'Italie (aval)	1	P	42	2167	19,9	4,3
		D	4	< LD	< LD	< LD
Place du Marché	1	P	193	2319	1,1	0,2
		D	14	< LD	< LD	< LD

n : nombre de campagnes menées sur le site, LD = limite de détection, Avec : P = Particulaire, D = Dissous, HA = Hydrocarbures aliphatiques, UCM = Unresolved Complex Mixture, HAP sub. = HAP substitués.

Hydrocarbures aromatiques. Tout comme pour les composés aliphatiques, les teneurs en HAP mesurées dans les MES des eaux de lavage de la voirie sont relativement fluctuantes d'un site à l'autre. Les teneurs varient de 1 à 20 µg.g^{-1} ms et les d10 et d90 sont respectivement de 3 et 19 µg.g^{-1} ms (d90/d10 = 7). Malgré cette variabilité, les niveaux de contamination médians en HAP ont été estimés à 11 µg.g^{-1} ms. Des teneurs du même ordre de grandeur ont été mesurées lors de précédentes expérimentations menées sur le bassin versant du Marais en 1999. Bris *et al.* (1999) a, en effet, évalué à 15 µg.g^{-1} ms la pollution médiane en HAP présente dans la phase particulaire des eaux de lavage de la voirie (d10 et d90 de 8 et 20 µg.g^{-1} ms). Outre les HAP parents, nous notons la présence d'une quantité relativement importante de HAP substitués dans les eaux de lavage ; la teneur médiane étant de 4 µg.g^{-1} ms. Cependant, la fluctuation des teneurs est encore plus prononcée que pour les composés parents. Les teneurs sont, en effet, comprises entre 0 et 31 µg.g^{-1} ms et les d10 et d90 sont respectivement de 1 et 22 µg.g^{-1} ms (d90/d10 = 25).

3.1.2 Cas des métaux

Les teneurs et concentrations en métaux lourds et éléments majeurs ont été mesurées dans les phases particulaire et dissoute. Le tableau 2 synthétise les valeurs obtenues lors des expérimentations menées sur les différentes chaussées du Marais dans le 4ème arrondissement.

Tableau 2 : teneurs ($\mu g.g^{-1}$) et concentrations ($\mu g.l^{-1}$) en métaux lourds et éléments majeurs mesurées dans les phases particulaire et dissoute des eaux de lavage de la voirie

		Phase particulaire						Phase dissoute					
		VT (n=1)	**FB (n=1)**	**Ram (n=1)**	**BM (n=1)**	**d_{50}**	**d_{90}/d_{10}**	**VT (n=1)**	**FB (n=1)**	**Ram (n=1)**	**BM (n=1)**	**d_{50}**	**d_{90}/d_{10}**
Métaux lourds	Ba	479	360	412	456	**434**	**1,3**	96	73	126	68	**85**	**1,7**
	Cd	2,9	2,2	2,3	1,9	**2,3**	**1,3**	1,1	0,9	2,7	1,7	**1,4**	**2,5**
	Co	11	12	13	11	**11**	**1,1**	< LD	< LD	< LD	< LD	**-**	**-**
	Cr	42	62	39	46	**44**	**1,4**	< LD	< LD	< LD	< LD	**-**	**-**
	Cu	282	235	217	177	**226**	**1,4**	105	72	154	120	**112**	**1,8**
	Mn	201	245	263	172	**223**	**1,4**	18	21	28	15	**19**	**1,7**
	Ni	59	62	53	50	**56**	**1,2**	125	124	148	122	**124**	**1,2**
	Pb	598	451	522	440	**487**	**1,3**	40	90	60	59	**60**	**1,8**
	Sb	56	50	40	26	**45**	**1,8**	12	13	34	35	**24**	**2,8**
	Sr	1,5	1,5	1,1	1,2	**1,3**	**1,4**	9	13	19	10	**12**	**1,8**
	Ti	2,7	3,2	3,6	2,3	**3,0**	**1,4**	4,2	4,2	4,2	4,2	**4,2**	**1,0**
	V	129	170	165	112	**147**	**1,4**	89	75	79	75	**77**	**1,1**
	Zn	1192	946	924	960	**953**	**1,2**	185	145	182	147	**165**	**1,3**
Eléments majeurs	Ca	3387	3116	3469	2352	**3251**	**1,3**	39389	37300	41404	39217	**39303**	**1,1**
	K	9112	11592	8655	6669	**8884**	**1,5**	11531	8243	39771	18133	**14832**	**3,6**
	Mg	919	759	968	628	**839**	**1,4**	10778	11233	13897	10837	**11035**	**1,2**
	Na	810	571	571	849	**690**	**1,5**	804	692	903	753	**779**	**1,2**
	P*	163	121	148	147	**147**	**1,2**	11	3,8	41	26	**18,2**	**6,2**
	S	288	256	212	222	**239**	**1,3**	4621	4413	7191	4217	**4517**	**1,5**

*P en $mg.g^{-1}$ et $mg.l^{-1}$, n : nombre de campagnes menées sur le site, LD = limite de détection.
Avec : VT = Vieille du Temple, FB = Francs Bourgeois, Ram = Rambuteau, BM = Blanc Manteau.

Ce tableau montre clairement que la fluctuation des teneurs en métaux lourds et éléments majeurs dans les eaux de lavage est faible. Les rapports d90/d10 sont compris entre 1,1 et 1,8 pour les métaux lourds et entre 1,2 et 1,5 pour les éléments majeurs. De la même manière, les concentrations en éléments métalliques dans la phase dissoute sont relativement constantes d'un échantillon à l'autre. Les rapports d90/d10 sont compris entre 1,1 et 2,8 pour les métaux lourds et entre 1,1 et 6,2 (cas du P) pour les éléments majeurs. Ce constat nous incite à penser qu'il existe une signature métallique caractéristique des eaux de lavage de la voirie des sites urbanisés. Cette signature est différente dans les phases particulaire et dissoute. La signature en métaux lourds observée dans la fraction particulaire est la suivante : Zn > Pb ? Ba > Cu ? Mn > V > Ni ? Sb ? Cr > Co > Ti ? Cd ? Sr. Dans la fraction dissoute, la distribution est : Zn > Ni ? Cu > Ba ? V ? Pb > Sb ? Mn ? Sr > Ti ? Cd > Co ? Cr. Pour les éléments majeurs, la distribution dans la phase particulaire est : P > K > Ca > Mg ? Na > S, et Ca > P > K ? Mg > S > Na dans la phase dissoute.

3.2 Flux de micropolluants entrant dans le réseau d'assainissement

3.2.1 Apport des eaux de lavage de la voirie

Des travaux antérieurs menés sur le quartier résidentiel du Marais ont permis d'évaluer les quantités de matière et les volumes d'eau pénétrant dans le réseau d'assainissement lors du lavage de la voirie (Gromaire *et al.*, 2000). Le tableau ci-dessous synthétise les principaux

résultats obtenus lors de ces travaux. Comme la procédure de lavage concerne principalement le caniveau, les résultats sont donnés en masse de MES et volume d'eau générés par le lavage journalier d'une longueur de 1 m de caniveau.

Tableau 3 : volumes d'eau et quantités de MES pénétrant dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais via les eaux de lavage de la voirie (Gromaire *et al.*, 2000)

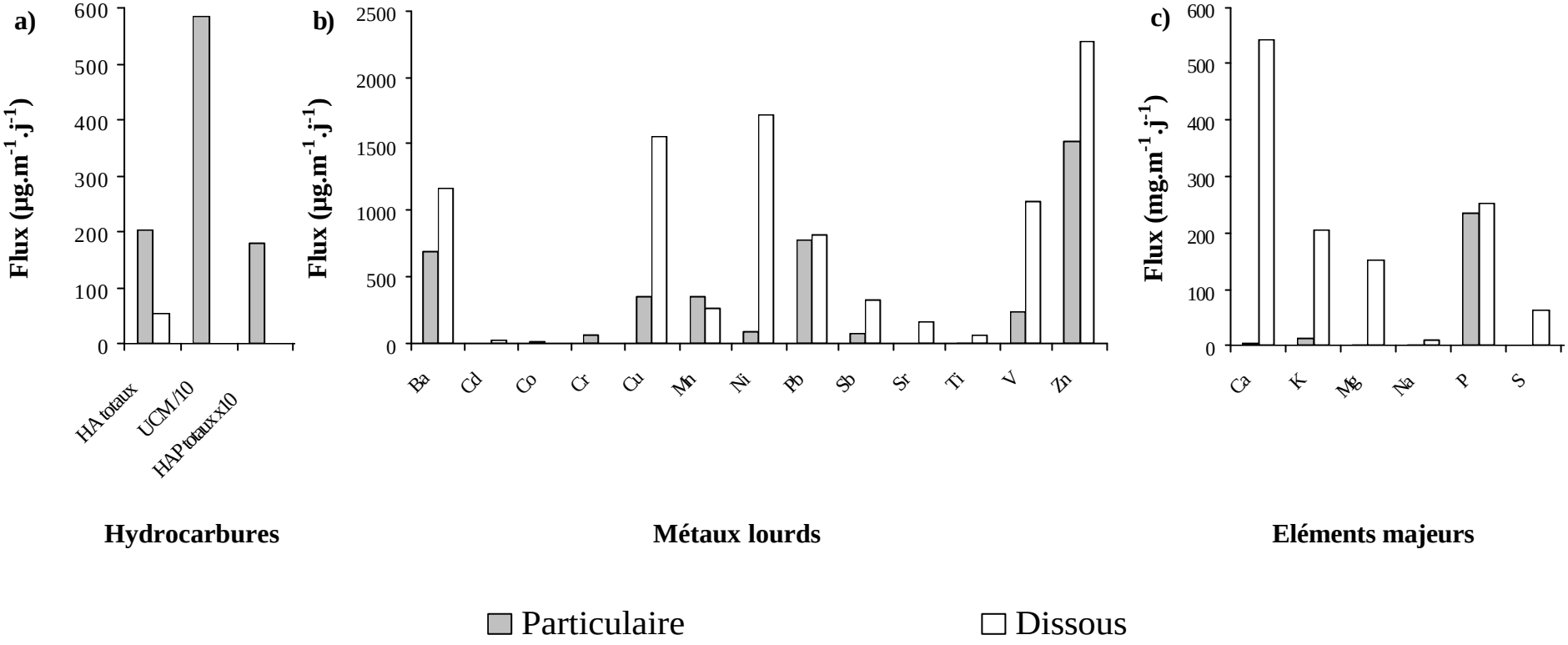
	d10	**d50**	**d90**
Volume d'eau ($l.m^{-1}.j^{-1}$)	9,5	13,8	34,9
MES ($g.m^{-1}.j^{-1}$)	0,8	1,6	3,1

En s'appuyant sur ces résultats, les flux d'hydrocarbures et métaux entrant dans le réseau via les eaux de lavage de la voirie ont été estimés. Les teneurs et concentrations médianes en micropolluants ont été multipliées par les flux médians de volumes d'eau et quantités de MES pénétrant dans le réseau. La figure 3 présente les flux d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques), de métaux lourds et d'éléments majeurs, en $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$ ou $mg.m^{-1}.j^{-1}$, entrant dans le réseau sous forme particulaire et dissoute.

Cas des hydrocarbures. La figure 3a souligne le caractère particulaire de la pollution en hydrocarbures des eaux de lavage. La fraction particulaire apporte 80 % de la pollution totale (dissous + particulaire) en HA résolus et 100 % de la pollution totale en HA non résolus (UCM) et HAP. Les flux entrant totaux d'AH, d'UCM et de HAP ont respectivement été calculés à 250, 6000 et 18 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$.

Cas des métaux lourds. La figure 3b souligne le caractère majoritairement dissous des métaux lourds. A l'exception du Cd et du Co, exclusivement sous forme particulaire, et du Mn, dont la fraction particulaire représente près de 60 % du flux total, les métaux lourds sont préférentiellement véhiculés sous forme dissoute. La prédominance de la fraction dissoute est plus ou moins marquée selon les métaux considérés. En effet, pour le Ba, le Pb et le Zn la fraction dissoute représente entre 52 et 63 % du flux total, alors que pour les autres métaux (Cd, Cu, Ni, Sb, Sr, Ti et V) plus de 80 % de la charge polluante est véhiculée sous forme dissoute. Le métal le plus abondant dans les eaux de lavage est le Zn. Le flux total de Zn pénétrant dans le réseau d'assainissement est de 3800 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$. Des quantités assez importantes de Ba, Cu, Ni, Pb et V ont également été observées. Les flux totaux de ces 5 éléments sont compris entre 1300 et 1900 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$. La figure 3b souligne aussi la présence de Mn et Sb dans les eaux de lavage ; les flux totaux sont, pour ces 2 éléments respectivement de 600 et 400 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$. Nos résultats convergent partiellement avec ceux obtenus lors des précédents travaux entrepris sur ce même site (Gromaire *et al.*, 2000). Dans le cadre de ces travaux, les flux de Zn, Pb et Cu ont respectivement été estimés à 4600, 1100 et 600 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$. Les flux de Zn et Pb obtenus dans notre étude (3800/1600 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$) sont du même ordre de grandeur (différence inférieure à 30 % entre les 2 études). Par contre, une différence assez importante, de l'ordre de 70 %, a été observée pour les flux de Cu. Nous avons calculé des flux de Cu de 1600 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$ alors que les précédents travaux faisaient état de flux de 600 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$ (Gromaire *et al.*, 2000).

Figure 3 : flux (a) d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (µg.m^{-1}.j^{-1}), (b) de métaux lourds (µg.m^{-1}.j^{-1}) et (c) d'éléments majeurs (mg.m^{-1}.j^{-1}) pénétrant dans le réseau d'assainissement, sous forme particulaire et dissoute, lors du lavage de la voirie



Cas des éléments majeurs. A l'exception du P pour lequel il existe un équilibre entre les phases dissoute et particulaire, les éléments majeurs sont principalement sous forme dissoute (figure 3c). La fraction dissoute représente pour le Ca, K, Mg, Na et S plus de 91 % du flux total. La figure 3c montre que les eaux de lavage apportent majoritairement du Ca et du P, puisque les flux totaux sont, pour ces 2 éléments, supérieurs à 500 $mg.m^{-1}.j^{-1}$. Les flux de K et Mg, plus modérés, sont compris entre 150 et 220 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$. Enfin, cette figure souligne que les apports de Na et, dans une moindre mesure, de S par les eaux de lavage sont faibles (12 et 63 $\mu g.m^{-1}.j^{-1}$, respectivement).

3.2.2 Bilan massique à l'échelle du bassin versant du Marais

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer si la contribution des eaux de lavage de la voirie à la pollution en micropolluants du réseau d'assainissement est significative. Nous nous attacherons, en particulier, à comparer les flux de polluants entrant dans le réseau via les eaux de lavage et les ruissellements de toitures sur le bassin versant du Marais. Cette comparaison est possible dans la mesure où les travaux réalisés par Gromaire (1998) ont permis d'évaluer la répartition des surfaces urbaines en fonction de leur nature et de leur revêtement. Ces travaux, réalisés sur la base de visites détaillées de sites, de plans cadastraux et de photos aériennes du bassin versant, ont montré que les aires occupées par les toitures en zinc et ardoise, qui représentent 76 % de la surface totale de toitures, sont respectivement de 12,4 et 5 ha et que la voirie (chaussées + trottoirs), d'une longueur totale de 10,5 km, couvre 9,7 ha. Le tableau 4 synthétise les quantités d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux lourds pénétrant quotidiennement dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais par le biais des eaux de lavage de la voirie et des ruissellements des toitures en zinc et ardoise.

Tableau 4 : quantités d'hydrocarbures et métaux lourds, en $g.j^{-1}$, entrant dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais via les eaux de lavage de la voirie et les ruissellements de toitures

	Lavage voirie	**Toitures (Rocher *et al.*, 2003)**	
		Couverture en Ardoise	Couverture en Zinc
HA totaux	5,4	4,5	11,2
HAP totaux	0,38	0,04	0,11
Ba	39	0,5	0,9
Cd	0,5	0.01	0,01
Co	0,4	0.01	0,04
Cr	1,5	0,1	0,2
Cu	40	9,6	6,7
Mn	13,1	0,3	1,2
Ni	38	1,6	4,6
Pb	34	54	13
Sb	8,4	0,2	0,5
Sr	3,5	0,9	1,5
Ti	1,3	10,4	27,3
V	27	1,1	2,8
Zn	80	1,3	930

Cas des hydrocarbures. Les quantités de *n*-alcanes apportées par le lavage de la voirie, estimées à 5,4 $g.j^{-1}$, sont plus faibles que celles apportées par les eaux de toitures estimées à 15,7 $g.j^{-1}$ (4,5 +11,2 $g.j^{-1}$) pour les couvertures en zinc et ardoise. Par contre, il semble que le

lavage de la voirie génère des quantités de HAP supérieures à celles générées par les ruissellements de toitures. En effet, les flux de HAP pénétrant dans le réseau lors du lavage de la voirie ont été estimés à environ 0,40 $g.j^{-1}$ alors que les ruissellements de toitures n'apportent que 0,04 et 0,11 $g.j^{-1}$ respectivement pour les toitures en ardoise et zinc.

Cas des métaux lourds. Le tableau 4 souligne la forte contribution des eaux de lavage de la voirie à la pollution métallique du réseau d'assainissement. En effet, à l'exception de quelques métaux lourds (Zn, Pb, Ti) largement émis par les couvertures métalliques (Rocher *et al.*, 2003), les eaux de lavage apportent des quantités de métaux supérieures à celles des ruissellements de toitures. Ainsi, les flux de Ba, Cr, Mn, Ni, Sb et V générés par le lavage des caniveaux sont 4 à 26 fois supérieurs à ceux générés par l'ensemble des toitures en zinc et ardoise.

3.3 Etude des « signatures » hydrocarbures

Ce paragraphe est consacré à l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux eaux de lavage de la voirie. L'étude des distributions (identification de molécules caractéristiques et utilisation de ratios) est susceptible de nous apporter des informations sur l'origine de la contamination.

3.3.1 Hydrocarbures aliphatiques

Cas des n-alcanes. Plus de 20 composés aliphatiques résolus (*n*-C8 à *n*-C33) et 2 isoprénoïdes ont été identifiés dans les eaux de lavage. Les figures 4a et 5a représentent les distributions relatives en HA pour les eaux de lavage collectées dans le 4ème et le 13ème arrondissement de Paris et le tableau 5 résume les valeurs des principaux ratios.

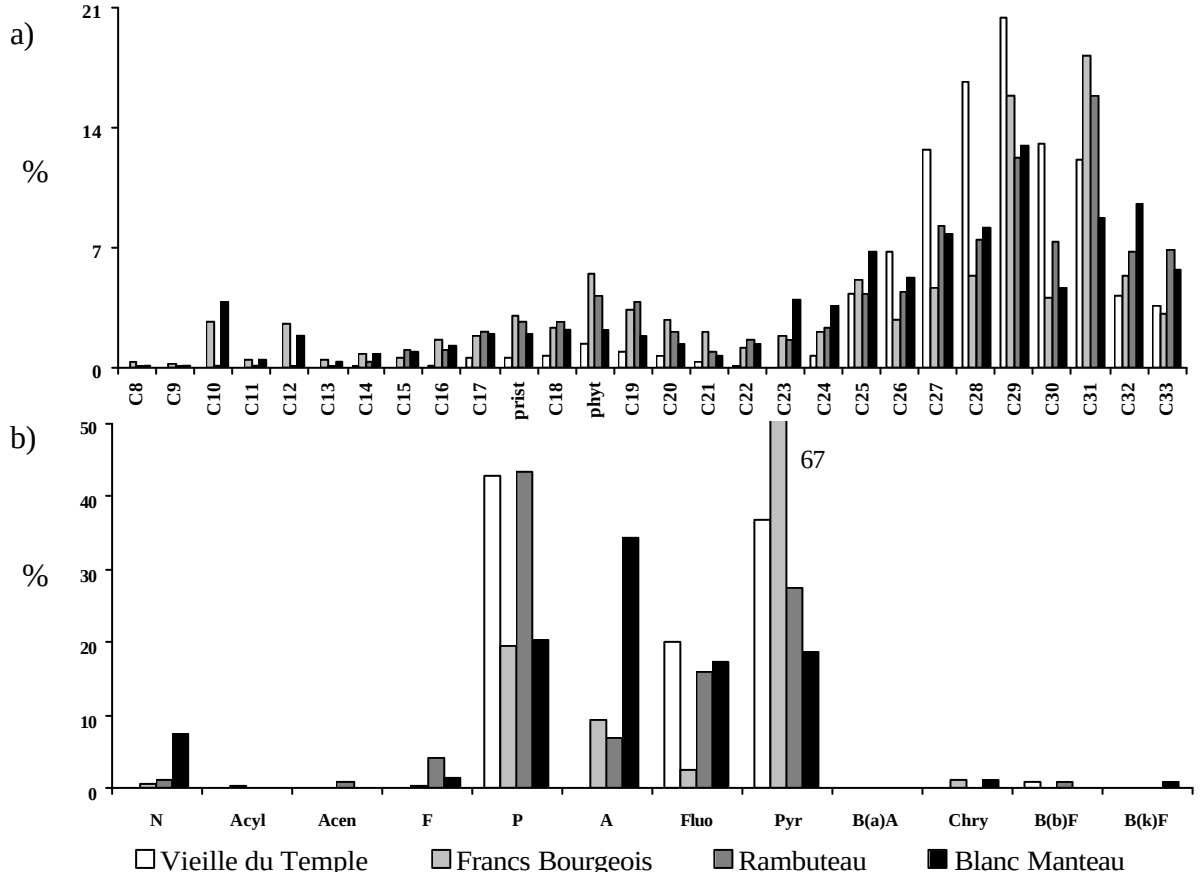


Figure 4 : distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques observées dans les MES des eaux de lavage de la voirie : cas du 4ème arrondissement

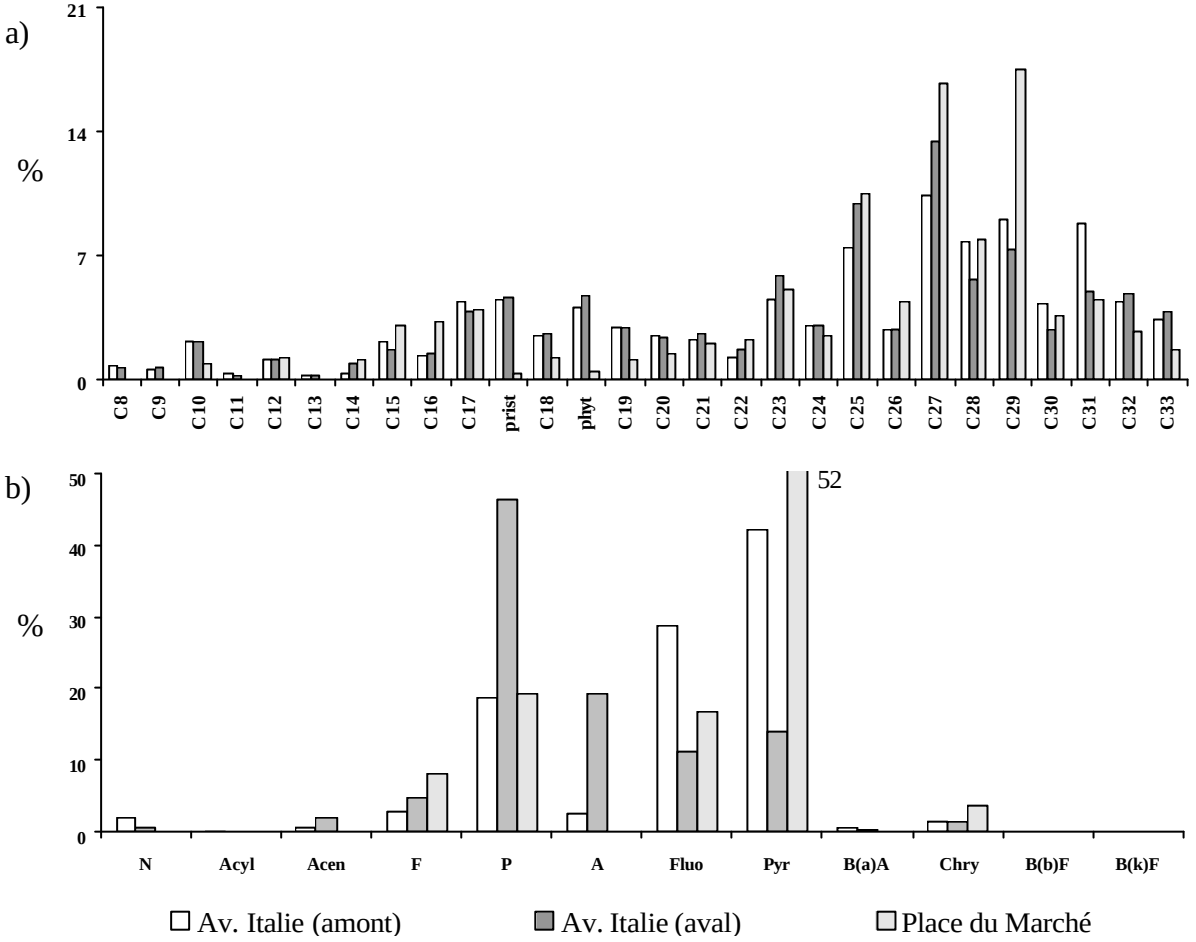


Figure 5 : distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques observées dans les MES des eaux de lavage de la voirie : cas du 13ème arrondissement

Afin de déterminer le type d'apport majoritaire en HA, le ratio entre les composés de bas poids moléculaire (? 20 carbones) et les composés de haut poids moléculaire (> 20 carbones) est communément utilisé (BPM/HPM). Il est admis qu'un rapport BPM/HPM inférieur à l'unité est le témoin d'une contamination biologique prédominante alors qu'un rapport supérieur à cette valeur indique que l'origine de la pollution est majoritairement pétrolière (Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Les valeurs des 1er, 5ème et 9ème déciles, calculées sur l'ensemble des ratios BPM/HPM, sont respectivement de 0,16-0,27-0,44 (tableau 5). Ces valeurs largement inférieures à l'unité témoignent de la contribution marquée des apports végétaux à la pollution en HA des eaux de lavage de la voirie.

Tableau 5 : indices hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) calculés pour l'ensemble des échantillons d'eau de lavage de la voirie

	Indices aliphatiques					**Indices aromatiques**			
	BPM/HPM	UCM	UCM/R	CPI	R/C16	BPM/HPM	Sub./Par.	P/A	Fluo/Pyr
d10	0,16	2156	12	1,24	49	0,37	0,22	1,19	0,21
d50	0,27	3665	52	1,65	73	0,75	0,25	2,42	0,58
d90	0,44	6576	60	1,88	366	2,14	1,85	6,85	0,86

La détermination de l'origine de la contamination en HA peut aussi être basée sur la proportion de composés aliphatiques à chaînes carbonées impaires. Ces derniers, largement majoritaires dans les végétaux, constituent, en effet, des traceurs de la pollution biologique. Des

outils tels que le rapport R/*n*-C16 ou l'indice du carbone préférentiel (CPI : Carbon Preference Index), correspondant au rapport entre les *n*-alcanes impairs et les *n*-alcanes pairs, ont été définis. Il est admis que les valeurs du ratio R/*n*-C16 sont importantes (? 50) dans le cas d'une contamination biologique et plus faible (? 15) dans le cas d'une pollution pétrolière (Colombo *et al.*, 1989). De même, des valeurs de CPI proches de l'unité sont typiques des pollutions pétrolières alors que des valeurs plus importantes, de l'ordre de 4-5, sont révélatrices d'une contamination d'origine biologique (Bomboi et Hernandez, 1990 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Wang *et al.*, 1997). Les valeurs de ces 2 ratios, présentées dans le tableau 5, soulignent la combinaison des apports biologiques et pétroliers. En effet, les valeurs importantes du rapport R/*n*-C16 – d10-d50-d90 calculés respectivement à 49-73-366 – confirment la contribution prononcée des apports végétaux à la pollution en HA des eaux de lavage de la voirie et les valeurs de CPI, légèrement supérieures à l'unité (d10-d50-d90 calculés respectivement à 1,2-1,7-1,9), tendent à montrer que la contamination n'est pas exclusivement d'origine biologique.

Cas des hydrocarbures non résolus. La chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse ne résout pas et n'identifie donc pas une proportion substantielle des hydrocarbures présents dans les échantillons. On fait généralement référence à l'ensemble de ces composés sous le nom d'UCM (Gough et Rowland, 1990). L'UCM est un moyen d'identification des contaminations pétrolières puisque des travaux antérieurs ont montré que cette enveloppe était particulièrement prononcée pour les échantillons contaminés par des produits pétroliers biodégradés ou certaines fractions plus raffinées telles que les huiles lubrifiantes (Gough et Rowland, 1990 ; Wang *et al.*, 1999). Afin de quantifier l'importance de l'UCM, des indices ont été élaborés par différents auteurs. Un des indices le plus utilisé est le rapport UCM / hydrocarbures Résolus (UCM/R). Comme nous l'avons noté précédemment (paragraphe III.1.1 – tableau 1), l'UCM est la composante majoritaire de fraction aliphatique totale. Pour l'ensemble des échantillons, l'UCM, qui varie de 2100 à 7800 $\mu g.g^{-1}$ ms, représente plus de 92 % de la fraction aliphatique totale. Cette prédominance est illustrée par des valeurs de ratios UCM/R importantes : les 1er, 5ème et 9ème déciles ont respectivement été calculés à 12-52-60 (tableau 5). Ces valeurs élevées, et en particulier la valeur médiane supérieure à 50, mettent en évidence la contribution marquée des apports pétroliers à la pollution en HA des eaux de lavage de la voirie puisque, selon la littérature, des UCM/R supérieurs à 2 sont caractéristiques des pollutions pétrolières (Aboulkassim et Simoneit, 1995 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Simoneit, 1989).

3.3.2 Hydrocarbures aromatiques

Cas des HAP parents. Les 16 HAP répertoriés dans la liste prioritaire de l'US-EPA (Agence Américaine pour la protection de l'environnement) et leurs dérivés substitués ont été mesurés dans l'ensemble des échantillons. Les figures 4b et 5b représentent les distributions relatives en HAP pour les eaux de lavage collectées dans le 4ème et le 13ème arrondissement de Paris et le tableau 5 résume les valeurs des principaux ratios.

La répartition globale des HAPs constitue un premier outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Elle est fondée sur le principe de base selon lequel la distribution en HAP est dominée par des composés lourds (4 à 6 cycles) dans le cas de contaminations pyrolytiques et par des composés plus légers (2 et 3 cycles) dans le cas de pollutions pétrolières (Soclo *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Dans notre étude, nous avons observé des ratios BPM/HPM inférieurs à l'unité dans près de 60 % des échantillons. Cependant, bien que les HAP lourds soient globalement majoritaires (BPM/HPM médian de 0,75), des quantités relativement importantes de HAP légers ont été mesurées dans

certains échantillons. En effet, dans près de 40 % des échantillons, les ratios BPM/HPM sont compris entre 1,3 et 2,7. Ce résultat tend donc à montrer que les HAP présents dans les eaux de lavage de la voirie ne proviennent pas exclusivement des processus de combustion.

La détermination de l'origine de la pollution peut s'appuyer sur l'identification de composés caractéristiques, voire spécifiques, de certaines sources. Les figures 4b et 5b montrent que pour l'ensemble des sites, le phénanthrène (P), le fluoranthène (Fluo), le pyrène (Pyr) et, dans une moindre mesure, l'anthracène (A) sont largement majoritaires. Selon le site considéré, ce groupe de 4 HAP représente de 88 à 99 % des HAP totaux. La présence dans ce groupe du Fluo et du Pyr témoigne de l'impact des sources pyrolytiques puisque ces composés sont considérés par de nombreux auteurs comme des produits provenant de la condensation à haute température de composés aromatiques de faibles poids moléculaires (Colombo *et al.*, 1989 ; Khalili, 1995; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997).

Afin de déterminer l'origine des contaminations en HAP, plusieurs ratios ont été établis. Parmi les plus fréquemment utilisés, figure le ratio P/A. Ce dernier est faible (4 à 10) pour les HAP émis lors des processus de combustion, alors qu'il est assez important pour les HAP d'origine pétrolière (Budzinski *et al.*, 1997 ; Zeng et Vista, 1997). Le ratio Fluo/Pyr peut aussi être utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur du rapport Fluo/Pyr inférieure à l'unité est le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur supérieure à 1 est la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999). Les informations apportées par ces 2 indices tendent à confirmer l'hypothèse formulée à partir de l'étude du rapport BPM/HPM à savoir que les HAP présents dans les eaux de lavage de la voirie proviennent de sources pyrolytiques et pétrolières. En effet, les valeurs du rapport P/A, inférieures à 10 (d10-d50-d90 respectivement de 1,2-2,4-6,9), indiquent une contamination pyrolytique alors que les valeurs du rapport Fluo/Pyr, inférieures à l'unité (d10-d50-d90 respectivement de 0,2-0,6-0,9), témoignent de la contribution des sources pétrolières à la pollution en HAP des eaux de lavage de la voirie.

Cas des HAP substitués. Le tableau 5 souligne la présence de HAP substitués dans les eaux de lavage de la voirie. En effet, les valeurs des 1er, 5ème et 9ème déciles, calculées sur l'ensemble des ratios Sub/Par, sont respectivement de 0,22-0,25-1,85. La présence de ces dérivés substitués confirme la contribution des sources pétrolières à la pollution en HAP des eaux de lavage puisque de nombreux auteurs considèrent que les homologues substitués sont caractéristiques des contaminations d'origine pétrolière (Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Aboulkassim et Simoneit, 1995).

4 Conclusions

Ces travaux ont permis de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux (métaux lourds et éléments majeurs) associée aux eaux de lavage de la voirie.

Nos résultats ont tout d'abord montré que la pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques est principalement particulaire alors que la pollution métallique est essentiellement véhiculée sous forme dissoute. De plus, en s'appuyant sur les résultats obtenus lors de précédentes études menées sur le bassin versant du Marais (Gromaire *et al.*, 2000), les flux entrant de micropolluants dans le réseau d'assainissement via les eaux de lavage ont été estimés. Il a ainsi été montré que le lavage quotidien de la voirie génère des quantités importantes d'hydrocarbures et métaux. La comparaison de ces masses avec celles générées par le ruissellement de toitures a permis de constater que, pour la plupart des micropolluants, la

contribution des eaux de lavage à la pollution du réseau est supérieure à celle des eaux de toitures.

Enfin, l'étude des signatures hydrocarbures a apporté des informations précises sur l'origine de la contamination organique. Les distributions en hydrocarbures aliphatiques témoignent du mélange des composés d'origine biologique (végétaux) et pétrolière (huiles et graisses automobiles). Les distributions en HAP reflètent, quant à elle, l'apport pyrolytique (échappement automobile) mais aussi un apport pétrolier important.

Références

ABOULKASSIM T. et SIMONEIT B. (1995). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt : sources and applications". Environmental Science and Technology 29, 2473-2483.

BOMBOI M.T. et HERNANDEZ, A. (1990). "Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters". Water Research 25, 557-565.

BOULABASSI I. et SALIOT A. (1993). "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)". Oceanologica Acta 16, 145-161.

BRIS F.J., GARNAUD S., APPERRY N., GONZALEZ A., MOUCHEL J.M., CHEBBO G. et THEVENOT D. (1999). "A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment". The Science of the Total Environment 235, 211-220.

BUDZINSKI H., JONES I., BELLOCQ C., PIERARD P. et GARRIGUES, P. (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary". Marine Chemistry 58, 85-97.

COLOMBO J.C., PELLETIER E., BROCHU C. et KHALIL M. (1989). "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina". Environmental Science and Technology 23, 888-894.

GARNAUD S. (1999). "Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain". Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 395 p.

GOUGH M.A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". Letters to Nature 344, 648-650.

GROMAIRE M.C. (1998). "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques". Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p.

GROMAIRE M.C., GARNAUD S., AHYERRE M. et CHEBBO G. (2000). "The quality of street cleaning waters: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system". Urban Water 2, 39-46.

KHALILI N.R. (1995). "PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions". Atmospheric Environment 29, 533-542.

MOREDA J.M., ARRANZ A., FDEZ DE BETONO S., CID A. et ARRANZ J.F. (1998). "Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge". The Science of the Total Environment 220, 33-43.

ROCHER V., AZIMI S., GASPERY J., BEUVIN L., MULLER M, MOILLERON R. et CHEBBO G. (2003). "Hydrocarbons and metals in atmospheric depositions: comparison with roof runoff". Water, Air and Soil Pollution, soumis.

SIMONEIT B.R.T. (1989). "Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations". Journal of Atmospheric Chemistry 8, 251-275.

SOCLO H.H., GARRIGUES P. et EWALD M. (2000). "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas". Marine Pollution Bulletin 40, 387-396.

WANG Z., FINGAS M., LANDRIAULT M., SIGOUIN L., FENG Y. et MULLIN J. (1997). "Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds". Journal of Chromatography 775, 251-265.

WANG Z., FINGAS M. et PAGE D.S. (1999). "Oil spill identification". Journal of Chromatography 843, 369-411.

ZENG E.Y. et VISTA C.L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California.1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". Environmental Toxicology and Chemistry 16, 179-188.

Annexe 11. Teneurs en éléments inorganiques ($\mu g.g^{-1}$) des échantillons provenant des différentes usines d'incinération d'ordures ménagères.

	Ag	Al*	Ba	Ca*	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K*	Li	Mg*	Mn	Mo	Na	Ni	P*	Pb	S*	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
CS1	18	116	2275	29	90	16	77	326	4,5	29	12	7,9	499	136	2331	158	3,25	713	1,33	149	123	394	590	166	2439	146
CS1	14	33	2224	32	113	32	206	861	7,4	36	12	9,8	362	122	8325	211	6,31	1666	3,65	235	69	1238	915	145	3637	23
CS1	23	36	1980	33	116	38	278	922	7,7	38	12	10,6	356	95	7766	242	6,54	1776	3,97	320	73	1411	1066	139	3936	23
CS1	25	40	2107	34	112	41	239	887	7,6	35	16	10,5	343	130	8743	236	6,58	1744	3,65	327	111	1510	1161	148	3772	21
CS1	18	19	1568	21	137	45	199	862	8,3	39	15	1,9	344	92	5418	301	8,03	2233	4,34	484	93	1112	1269	137	5530	15
CS1	15	50	1896	20	122	37	162	614	6,3	37	13	1,5	337	119	5177	194	6,49	1894	3,32	389	94	720	1083	143	4896	15
CS1	12	41	1269	18	120	15	28	268	4,3	35	5	7,2	314	97	839	138	3,27	849	1,28	195	119	233	693	176	3150	16
CS1	14	41	1019	18	122	40	163	679	6,5	36	14	1,4	320	94	3406	231	6,68	1869	4,33	466	194	842	1140	136	4948	17
CS2	18	18	3484	42	101	16	50	339	4,2	25	7	7,0	152	58	10451	226	1,92	1791	2,10	89	37	1080	335	236	4252	60
CS2	19	21	3879	49	106	14	41	347	4,4	27	6	7,4	150	48	12771	229	2,01	1269	2,07	52	20	1181	352	228	4457	16
CS2	19	22	3437	50	103	18	101	348	4,5	28	4	7,4	148	82	14928	245	2,16	1822	2,03	156	61	1345	337	235	4281	16
CS2	11	18	3401	43	136	12	57	393	4,4	28	4	6,5	143	23	10343	279	2,06	1414	2,19	88	30	1169	342	226	4377	13
CS2	13	15	2151	22	96	12	44	160	4,8	25	5	4,8	173	82	1407	227	1,10	848	0,83	116	44	318	262	219	2838	11
CS2	15	14	2165	21	97	16	48	183	3,3	27	4	5,1	162	78	2666	227	1,36	1103	1,05	187	51	454	309	224	3419	6
CS2	17	15	2234	22	91	13	46	371	4,6	27	5	5,3	159	85	4170	267	2,19	1904	2,13	277	51	987	393	170	4422	7
CS2	17	16	2915	22	95	22	44	377	4,5	28	6	5,6	158	75	9627	274	2,36	1756	2,24	340	71	1200	422	209	4753	7
IM	42	42	573	14	302	33	302	840	6,0	37	22	6,8	381	99	2059	168	5,99	3817	5,41	856	219	571	972	110	10698	11
IM	35	41	553	13	294	37	249	896	6,2	36	20	6,6	408	79	2255	189	6,06	4152	5,71	887	158	653	1022	105	10628	9
IM	41	41	541	13	269	39	398	942	6,8	36	22	6,6	413	79	2391	191	6,20	4098	6,45	795	148	777	952	100	10852	26
IM	37	41	571	13	283	49	431	1029	6,8	37	22	6,5	398	91	2623	182	7,10	4386	6,71	940	204	781	1109	99	11285	25
IM	30	61	654	19	120	55	389	934	7,6	38	22	7,6	397	99	3460	206	8,26	1907	5,68	631	99	1349	1491	108	6070	20
IM	32	59	1035	20	118	60	342	1122	8,1	38	22	7,6	393	68	4277	241	9,25	2517	6,22	768	229	1342	1638	128	6488	20
IM	35	50	669	16	82	66	304	984	8,5	28	23	9,1	304	58	4494	228	9,28	1873	5,40	726	226	1690	1746	119	6839	35
IM	13	34	466	13	64	56	307	993	8,6	26	23	8,3	278	98	4107	226	7,79	1852	5,39	413	88	1464	1528	115	6235	40
SO	51	36	671	18	401	42	218	1159	7,9	53	22	7,6	390	126	2697	163	6,29	7739	6,22	1292	409	585	1157	100	11822	37
SO	60	34	586	17	346	45	286	1316	9,1	55	26	8,5	428	144	3217	199	6,43	6244	7,55	1284	277	750	1097	105	25446	41
SO	51	36	673	18	389	26	208	904	7,2	43	17	7,3	434	162	1823	144	4,25	6020	4,28	865	179	405	921	114	21172	31
SO	51	43	739	20	407	25	186	808	7,6	55	17	7,9	409	142	1637	143	4,84	6713	3,74	1046	599	327	1004	120	18504	17
SO	44	40	617	14	386	33	379	994	8,7	49	30	6,9	342	125	2289	173	4,82	5983	6,24	1013	131	571	954	92	9932	9
SO	48	47	664	18	281	32	207	796	6,8	44	14	7,8	370	187	2088	212	6,22	5327	5,52	1145	260	613	1248	162	16149	41
SO	47	44	605	17	260	34	299	1119	6,2	41	18	7,4	311	135	2418	180	6,68	5780	6,28	1158	251	657	1102	120	14935	42
SO	42	46	602	18	269	43	241	1162	7,2	43	18	7,8	356	127	2662	211	7,47	6221	6,93	1275	447	723	1264	124	15782	24
SO	43	46	708	18	254	39	177	966	6,5	45	17	8,5	320	157	3008	178	6,38	6173	6,38	975	120	673	1181	133	15258	27
SO	58	29	434	11	297	36	437	1075	6,8	41	24	7,2	276	124	2254	193	5,07	6141	49,76	1113	129	590	989	95	19477	26
SO	65	29	420	12	314	43	405	1273	7,3	42	27	6,3	275	87	2768	207	5,71	7074	56,15	1184	121	663	1056	95	20537	23
SO	72	27	371	11	346	38	452	1346	8,1	43	32	6,1	267	103	2732	184	5,05	7881	59,09	1169	123	672	944	89	21884	22

***** Les teneurs de ces éléments sont en $mg.g^{-1}$; **Pour la désignation des usines** : CS1 = Carrières-sur-Seine – ligne 1 ; CS2 = Carrières-sur-Seine – ligne 2 ; IM = Issy-les-Moulineaux ; SO = Saint-Ouen ; IS = Ivry-sur-Seine.

Annexe 11. Suite.

	Ag	Al*	Ba	Ca*	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K*	Li	Mg*	Mn	Mo	Na	Ni	P*	Pb	S*	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
IS	53	34	505	12	90	35	311	634	5,0	31	13	6,1	483	119	2036	245	7,30	2736	3,44	889	256	621	998	164	6894	19
IS	53	38	603	12	96	35	410	783	5,5	33	19	6,5	483	137	2709	271	7,45	3126	3,93	877	120	688	988	156	7002	19
IS	49	41	717	12	111	39	363	782	5,3	34	18	8,5	472	136	3032	226	7,40	3159	4,27	964	181	713	926	128	6887	25
IS	50	45	757	14	127	37	461	782	5,3	34	19	6,7	521	130	2822	249	7,19	3114	4,13	758	158	701	864	150	7137	23
IS	30	24	335	10	135	36	370	1322	7,3	28	29	4,8	303	86	2386	148	4,53	6463	5,31	726	359	544	946	92	9849	9
IS	41	23	318	10	130	33	341	1224	7,7	33	24	5,9	284	113	2294	161	5,49	5984	65,08	951	254	558	930	91	8921	10
IS	29	23	347	10	135	36	310	1277	6,5	33	27	6,0	294	73	2477	158	5,75	6158	66,96	970	296	598	971	81	8977	25
IS	42	27	384	10	141	41	323	1411	7,2	35	28	6,2	322	71	2997	174	6,60	17204	73,55	1318	378	676	1145	81	9391	29
IS	46	26	392	10	52	19	243	310	5,4	29	11	5,3	380	122	953	152	3,73	885	4,58	326	157	262	759	150	5146	8
IS	41	29	366	10	60	25	346	481	6,6	28	13	4,9	366	108	1182	172	6,25	1280	44,63	479	217	411	1107	137	6149	5
IS	23	31	427	11	61	30	389	536	6,6	29	15	7,0	361	100	1606	208	6,48	1488	55,96	485	169	490	1049	132	6891	20
IS	20	31	454	12	61	41	423	687	7,6	30	18	7,4	356	150	1813	200	7,41	1870	64,53	532	176	658	1160	123	7041	27

***** Les teneurs de ces éléments sont en $mg.g^{-1}$; **Pour la désignation des usines** : CS1 = Carrières-sur-Seine – ligne 1 ; CS2 = Carrières-sur-Seine – ligne 2 ; IM = Issy-les-Moulineaux ; SO = Saint-Ouen ; IS = Ivry-sur-Seine.

Annexe 12. Teneurs en éléments inorganiques (µg.g^{-1}) des échantillons provenant des différents tunnels en vue de la caractérisation des sources automobiles.

	Ag	**Al***	**Ba**	**Ca***	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***	**K***	**Li**	**Mg***	**Mn**	**Mo**	**Na**	**Ni**	**P***	**Pb**	**S***	**Sb**	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
A86	24	15	670	15	<LD	18	265	2427	30	18	<LD	9,3	289	690	2925	313	1,38	606	3,91	470	169	190	114	80	2795	14
A86	23	16	755	16	6	34	291	2897	40	19	<LD	8,8	400	748	2814	269	2,07	1002	4,99	636	211	219	162	164	3296	17
A86	19	13	575	14	<LD	17	165	2188	30	15	<LD	7,2	293	559	1957	176	1,39	480	3,20	399	136	150	123	105	2371	35
A86	11	15	955	8,5	3	23	164	1501	26	10	3	4,2	344	324	3346	134	1,53	452	2,42	350	109	436	199	151	2587	22
A86	8	14	2799	7,8	2	38	126	1535	24	9	3	3,9	355	299	7703	103	1,42	609	2,38	257	92	417	201	171	2557	11
A86	9	16	523	7,7	2	21	121	1548	26	10	4	4,0	376	296	1550	122	1,51	392	2,56	319	102	341	209	199	2665	25
A86	8	18	565	7,9	2	19	123	1537	25	12	3	4,6	377	336	1701	115	1,42	363	2,16	336	108	450	211	215	2623	27
A86	15	15	5004	13	1	62	136	1356	29	9	3	5,0	378	397	10735	110	1,41	583	2,26	359	88	387	173	198	2753	56
A86	18	53	8806	17	3	100	112	1756	31	46	<LD	13,8	425	746	20165	132	1,98	840	0,78	464	115	1707	333	252	3225	74
A86	10	21	1393	10	1	26	120	1490	27	15	<LD	5,9	380	455	3126	128	1,57	364	1,67	336	83	546	228	227	2987	27
périph	26	7	237	8	<LD	20	250	3128	57	2	<LD	1,7	306	810	1515	145	1,88	549	1,29	737	424	18	139	374	2363	243
périph	43	11	180	12	<LD	44	159	2542	45	3	<LD	3,0	237	932	3896	245	1,72	347	1,51	394	259	7	156	293	2577	246
périph	9	5,6	207	4,4	<LD	21	139	2443	43	2	<LD	1,7	266	523	611	88	1,67	630	1,86	602	252	36	158	354	2355	21
périph	12	6,4	229	6,9	<LD	14	183	2706	50	2	<LD	1,9	274	639	1521	99	1,80	504	1,18	649	317	22	167	347	2431	29
périph	22	7,7	239	7,6	<LD	20	215	3772	57	3	<LD	2,0	308	713	1786	150	2,05	726	1,27	684	400	43	198	368	2944	100
périph	27	7,2	208	7,7	<LD	18	208	3302	58	2	<LD	1,9	310	732	1735	139	1,89	473	1,56	824	402	13	169	352	2542	57
périph	6	2,5	84	2,8	<LD	7	76	1110	21	1	<LD	0,8	116	273	517	55	0,81	166	0,78	317	147	16	64	150	1094	14

***** Les teneurs de ces éléments sont en mg.g^{-1} ; **Pour la désignation des sites** : A 86 = tunnel de l'autoroute A86 nord à la hauteur de Bobigny ; périph = tunnel du boulevard périphérique parisien à la hauteur de « Porte d'Asnières ».

Annexe 13. Teneurs en éléments inorganiques (µg.g^{-1}) des échantillons provenant des différentes usines d'incinération de boues de stations d'épuration.

	Ag	Al*	Ba	Ca*	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K*	Li	Mg*	Mn	Mo	Na	Ni	P*	Pb	S*	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
Val	246	80	1931	25	11	37	119	1731	37	26	13	8,0	692	109	4548	183	62,48	891	2,36	34	67	1824	559	285	2312	31
Val	201	56	469	15	6	47	151	2428	39	20	19	7,1	593	32	2928	244	80,04	868	2,62	42	73	2969	702	277	2493	22
Val	208	52	721	16	7	51	169	2560	43	15	16	6,3	598	53	3708	258	83,67	1459	3,44	42	71	2952	601	306	2778	23
Val	221	84	1339	23	11	52	208	2555	43	23	16	7,2	661	51	4966	282	84,32	1490	3,50	43	65	3081	581	330	2839	47
Val	49	17	386	9	3	19	59	734	11	12	7	3,1	263	46	1975	118	33,11	598	1,54	9	12	1106	166	95	853	13
Val	52	17	374	9	3	17	70	712	11	12	7	3,0	263	46	2037	120	33,41	617	1,59	8	15	1128	175	89	867	11
Val	58	18	388	10	3	19	74	901	12	12	7	2,8	277	54	2181	140	35,43	673	1,67	12	13	1265	98	99	931	5
Val	68	18	397	10	2	17	84	790	12	12	7	3,0	273	23	2319	129	35,00	690	1,69	6	11	1267	108	96	898	5
Val	219	44	849	18	5	63	216	2421	61	13	12	5,6	583	70	4939	276	83,44	1740	3,51	41	77	2683	776	319	2727	10
Val	178	53	1704	21	6	66	188	2422	61	16	9	7,5	795	50	7137	309	84,00	1978	3,61	36	78	2811	809	312	2692	11
Val	204	80	4270	25	9	66	140	2061	59	21	6	6,3	690	61	12728	281	75,84	2015	3,25	34	78	2231	790	359	2722	27
Val	180	80	1382	22	9	56	180	2113	55	25	9	8,6	705	94	5022	259	75,30	1210	2,43	42	69	2658	675	323	2648	24
Col	228	41	1354	14	6	46	125	910	69	12	<LD	4,5	430	133	1345	138	57,43	350	0,72	20	85	604	479	1100	2560	9
Col	263	43	1892	17	6	52	209	1489	91	12	<LD	5,1	441	215	3448	160	69,47	493	1,00	21	96	989	522	978	2946	14
Col	230	42	1969	18	6	51	156	1370	90	12	<LD	5,1	436	173	2738	136	70,72	441	0,97	7	90	1006	514	1021	2936	21
Col	267	41	1647	17	6	45	112	1357	87	11	<LD	4,9	441	169	2139	147	68,70	407	0,87	21	87	980	497	1005	2865	20
Col	341	64	6201	16	7	68	183	1354	87	15	4	7,4	563	224	10110	150	73,06	588	0,64	23	51	1146	564	832	3262	12
Col	404	59	6132	16	7	83	240	2009	110	14	8	7,5	535	257	15934	237	79,28	863	1,26	50	71	2338	685	812	4296	12
Col	363	54	6080	16	6	110	159	1623	97	15	5	8,0	568	235	22413	185	84,48	737	1,30	16	67	1754	635	860	3676	15
Col	354	35	6523	14	3	83	196	1801	97	10	8	7,0	353	155	16745	211	94,76	749	1,11	35	66	1994	653	897	3744	20
Col	411	53	6454	19	9	82	253	1969	110	20	5	7,1	444	154	17232	230	104,05	748	1,68	40	68	2016	616	832	4424	28
Col	352	60	8765	18	9	95	209	1632	95	22	3	7,6	421	202	19049	203	88,40	634	1,17	32	62	1762	573	880	4042	27
Col	352	62	12443	20	9	116	277	1861	99	23	4	8,3	439	199	26684	193	95,13	685	1,31	26	71	1559	579	893	4101	13
Col	355	68	11897	20	10	112	270	2046	108	33	4	10,2	435	242	32943	232	105,14	930	0,90	40	68	2544	641	837	4413	27
Col	217	42	2587	11	6	75	351	2094	83	18	3	5,3	416	188	10380	216	56,84	859	2,14	75	62	1909	585	729	5205	14
Col	381	48	3840	17	6	92	403	2397	119	23	9	7,2	472	204	14930	251	82,76	1042	2,57	71	70	2461	683	807	5969	20
Col	401	64	7650	20	8	90	198	1530	110	26	8	7,7	472	244	17079	181	82,81	762	1,59	43	66	1515	642	838	5631	15
Col	367	64	4742	19	8	75	278	1860	109	25	11	7,2	476	201	12462	192	88,23	832	1,80	47	60	1534	625	852	5627	16
Col	262	305	5876	23	5	67	184	1306	67	13	12	2,6	585	173	11474	144	75,80	494	1,21	33	52	1078	509	757	3554	2
Col	140	172	5196	18	3	63	104	655	55	11	8	2,1	442	173	5043	97	49,02	338	0,68	16	47	602	447	1036	2928	<LD
Col	151	171	3865	17	2	58	70	770	51	11	6	2,1	414	168	5098	110	49,46	284	0,69	7	43	628	419	948	2876	2
Col	241	333	11278	33	7	102	191	1376	90	12	8	4,1	639	190	21454	175	77,08	571	1,35	17	55	1499	529	837	3912	<LD

***** Les teneurs de ces éléments sont en mg.g^{-1} ; **Pour la désignation des sites** : Val = Valenton ; Col = Colombes.

Annexe 14. Teneurs en éléments inorganiques ($\mu g.g^{-1}$) des échantillons provenant des différentes centrales thermiques à charbon.

	Ag	Al*	Ba	Ca*	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	K*	Li	Mg*	Mn	Mo	Na	Ni	P*	Pb	S*	Sb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
SO	1	13	442	8,2	<LD	24	45	41	4,6	0,5	70	2,6	119	20	912	112	3,41	28	1,73	<LD	3	1246	167	134	43	35
SO	2	12	426	7,8	<LD	20	35	27	4,2	0,5	68	2,5	120	26	743	92	3,22	7	1,58	<LD	4	1062	155	123	39	25
SO	3	12	428	7,5	<LD	18	39	29	4,0	0,5	71	2,5	117	34	588	91	3,02	13	1,42	<LD	3	904	149	126	37	7
SO	3	11	402	7,9	<LD	30	63	39	4,5	0,5	77	2,4	111	47	1175	127	4,20	20	2,25	<LD	3	1594	172	139	43	8
SO	<LD	17	442	19	<LD	9	7	8	2,7	0,6	12	0,3	106	<LD	<LD	87	2,34	7	1,65	<LD	3	712	154	134	23	13
SO	2	20	476	19	<LD	11	29	12	3,5	0,8	15	3,5	119	<LD	<LD	75	2,48	37	1,60	<LD	<LD	777	171	140	29	13
SO	4	19	458	16	<LD	9	13	10	3,3	0,8	21	3,3	115	9	<LD	93	2,22	20	1,64	<LD	3	771	163	139	26	10
SO	<LD	19	495	16	<LD	15	17	33	3,9	0,7	18	3,4	118	19	<LD	91	2,67	16	1,27	<LD	<LD	781	180	138	32	12
SO	2	16	432	16	<LD	10	1	20	2,5	0,6	14	3,2	107	18	<LD	69	2,75	22	1,25	<LD	<LD	680	131	126	37	12
SO	4	18	513	18	<LD	11	17	20	3,3	0,7	18	3,5	117	<LD	<LD	68	2,92	27	1,28	<LD	3	764	155	138	29	14
VS-CO	9	17	639	8	<LD	40	63	43	15	0,7	67	4,7	317	100	1590	166	8,41	25	0,75	11	4	2496	256	533	52	23
VS-CO	6	17	611	7	<LD	45	75	59	15	0,7	70	4,8	299	84	2486	176	9,11	15	0,85	3	2	2966	231	612	54	9
VS-CO	7	17	626	8	<LD	44	71	53	16	0,7	67	4,7	310	54	1962	180	9,12	14	0,82	4	3	2797	259	594	56	14
VS-AF	5	27	920	10	1	31	45	34	16	1,5	45	5,0	331	67	1511	109	5,01	14	0,56	5	2	1595	213	313	45	18
VS-AF	4	27	937	9	1	34	64	48	16	1,6	57	4,8	356	71	1987	121	5,64	15	0,66	5	3	1868	221	327	48	19
VS-AF	6	25	914	10	<LD	21	22	19	14	1,6	40	5,2	348	59	590	81	3,79	17	0,36	5	3	895	183	263	41	10
VS-AF	7	24	858	10	<LD	18	5	11	11	1,6	34	5,1	339	45	316	67	2,78	15	0,23	6	2	598	163	223	28	11
VS-Pol	15	26	892	12	<LD	79	118	202	32	2,1	36	6,7	474	102	4293	236	8,48	134	0,67	14	<LD	2982	238	503	128	67
VS-Pol	16	27	877	12	<LD	71	82	188	32	2,3	28	6,6	487	48	3668	232	7,48	124	0,55	<LD	<LD	2360	238	475	124	34
VS-Pol	11	23	820	12	<LD	45	58	145	23	1,7	20	6,3	431	26	2231	130	6,65	93	0,46	<LD	<LD	1874	197	359	98	13
VS-Pol	6	28	984	11	<LD	54	57	168	28	2,5	41	6,7	508	115	2568	172	6,06	81	0,61	<LD	<LD	1867	254	403	113	12
VS-Pol	11	22	865	13	<LD	34	13	101	20	1,6	17	6,8	425	126	1878	115	4,99	56	0,46	<LD	<LD	1519	185	330	77	15
VS-Pol	7	28	972	13	<LD	45	42	123	27	2,3	28	7,1	497	85	1856	145	4,84	87	0,42	<LD	<LD	1525	227	381	94	14
VS-Pol	7	24	904	11	<LD	33	30	78	26	2,2	15	6,3	491	104	1303	109	3,42	17	0,33	<LD	<LD	1164	200	339	72	11
VS-Pol	7	18	783	9	<LD	23	29	65	17	1,6	19	5,2	402	84	1203	84	3,07	13	0,31	<LD	<LD	966	150	276	55	8
VS-Pol	7	25	873	12	<LD	28	18	64	25	2,2	13	6,4	470	120	968	72	3,14	49	0,27	<LD	<LD	995	187	343	68	13
VS-Pol	6	23	872	11	<LD	25	18	77	20	2,1	17	5,9	414	115	690	73	3,07	11	0,22	<LD	<LD	828	173	309	63	12
VS-Pol	5	24	867	13	<LD	26	19	65	21	2,1	14	6,2	419	100	507	69	2,91	21	0,20	<LD	<LD	761	180	311	66	12
VS-Pol	3	21	845	10	<LD	26	15	67	19	2,1	14	5,4	375	113	619	78	2,61	12	0,20	<LD	<LD	702	169	294	66	10

***** Les teneurs de ces éléments sont en $mg.g^{-1}$. **Pour la désignation des sites :** SO = Saint-Ouen ; VS = Vitry-sur-Seine. **Pour la désignation des échantillons de charbon** : CO = Colombie ; AF = Afrique du Sud ; Pol = Pologne.

Annexe 15. Teneurs en éléments inorganiques (µg.g^{-1}) des échantillons provenant des différents types de sol.

	Ag	**Al***	**Ba**	**Ca***	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe***	**K***	**Li**	**Mg***	**Mn**	**Mo**	**Na**	**Ni**	**P***	**Pb**	**S***	**Sb**	**Sn**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**Zr**
COU	3,78	21	772	1,9	<LD	11	20	<LD	7,2	8	15	1,2	154	12	1349	12	0,32	16	0,02	2,8	0,8	56	229	105	29	9,9
COU 1	0,12	105	669	2,0	<LD	12	22	3	6,2	11	24	0,5	295	7	948	18	0,40	10	0,03	5,7	1,0	47	250	122	39	12,7
COU 2	5,19	128	694	2,2	0,19	15	31	10	7,2	12	30	1,7	336	2	1448	24	0,57	14	0,05	4,2	0,9	69	278	121	43	13,0
VER	3,33	19	599	1,5	0,25	11	17	10	7,0	9	13	1,1	212	17	1161	17	0,49	16	0,02	4,1	0,8	65	236	100	30	10,1
VER 1	0,51	109	1695	3,7	0,15	18	17	8	8,0	15	14	0,7	391	20	2795	14	0,59	22	0,01	2,2	2,4	93	310	116	30	17,2
VER 2	1,67	74	923	1,9	<LD	13	11	8	6,1	12	13	0,4	578	10	922	10	0,56	17	0,01	2,4	0,8	38	223	108	30	11,2
VER 3	0,35	71	1724	4,0	<LD	18	7	4	5,0	11	7	0,6	171	15	2442	8	0,34	18	0,01	4,1	1,1	72	195	68	29	11,2
CHA 1	8,03	138	1771	8,0	0,93	16	29	16	9,2	12	14	0,9	336	4	3679	43	0,99	26	0,06	6,9	2,4	189	231	123	48	11,7
CHA2	0,52	115	872	5,7	0,83	12	17	12	7,0	13	14	0,6	271	4	1646	46	0,71	20	0,05	3,5	1,5	134	207	117	43	9,4
CHA3	0,56	95	738	3,7	0,44	10	16	10	5,7	11	12	0,5	236	10	1011	30	0,57	13	0,03	4,2	1,2	85	169	114	42	8,0

***** Les teneurs de ces éléments sont en mg.g^{-1}. **Pour la désignation des sites :** COU = Coulommiers ; VER = Versailles ; CHA = Chatou.

Annexe 16. Valeurs de projection des variables actives suivant les 10 axes obtenus par l'analyse en composantes principales des données de teneurs métalliques des différents types d'aérosols de sources urbaines.

	Axe 1	**Axe 2**	**Axe 3**	**Axe 4**	**Axe 5**	**Axe 6**	**Axe 7**	**Axe 8**	**Axe 9**	**Axe 10**
Ag	0,87	-0,31	0,16	-0,14	0,02	-0,16	-0,13	0,03	-0,01	0,08
Al	0,31	-0,16	0,06	-0,63	0,46	0,39	0,05	0,25	0,03	-0,07
Ba	0,67	-0,33	-0,16	-0,13	0,31	-0,37	0,23	-0,08	-0,01	-0,18
Ca	0,40	0,19	-0,69	0,18	0,36	-0,13	-0,16	0,24	-0,14	0,02
Co	0,88	-0,13	0,03	-0,05	-0,12	-0,02	0,31	-0,11	0,17	-0,02
Cr	0,52	0,67	0,32	0,06	-0,11	0,01	-0,04	-0,04	0,19	-0,24
Cu	0,59	0,04	0,47	0,46	0,10	0,08	-0,29	-0,01	-0,13	-0,13
Fe	0,77	-0,51	0,30	0,09	0,03	-0,15	-0,07	-0,05	-0,04	0,01
K	0,36	0,82	-0,15	-0,16	0,25	-0,02	-0,06	-0,12	0,03	-0,01
Mg	0,62	0,38	-0,42	0,17	-0,09	0,01	0,23	-0,25	-0,27	-0,12
Mn	0,65	-0,10	0,07	-0,14	-0,12	0,61	0,02	-0,13	-0,28	-0,02
Ni	0,64	0,38	-0,31	0,38	-0,10	0,09	-0,19	0,18	0,15	-0,08
P	0,84	-0,39	0,09	-0,13	-0,07	-0,03	-0,18	0,13	-0,02	0,09
Pb	0,17	0,84	0,17	-0,13	-0,04	-0,11	0,02	0,05	-0,16	0,30
S	0,04	0,62	0,33	-0,13	-0,29	-0,24	0,24	0,45	-0,21	-0,16
Sr	0,60	-0,26	-0,40	0,09	-0,47	0,19	0,11	0,17	0,10	0,18
Ti	0,45	0,75	-0,04	-0,19	-0,02	0,14	-0,01	-0,02	0,28	0,00
V	0,66	-0,57	0,12	-0,05	-0,01	-0,22	0,06	0,00	0,04	0,16
Zn	0,28	0,82	0,15	-0,11	0,11	-0,12	-0,04	-0,17	-0,02	0,26
Zr	0,04	0,05	0,29	0,68	0,44	0,23	0,37	0,13	0,07	0,17
Variances expliquées (%)	33%	24%	8%	7%	5%	5%	3%	3%	2%	2%

Annexe 17. Valeurs de projection des observations actives suivant les 10 axes obtenus par l'analyse en composantes principales des données de teneurs métalliques des différents types d'aérosols de sources urbaines. Voir la fin du tableau pour le descriptif des observations.

	Axe 1	**Axe 2**	**Axe 3**	**Axe 4**	**Axe 5**	**Axe 6**	**Axe 7**	**Axe 8**	**Axe 9**	**Axe 10**
UIOM (CS1)	-0,14	0,19	-0,78	0,79	3,51	2,27	2,31	1,39	-1,18	0,35
UIOM (CS1)	0,22	0,77	-1,87	0,50	0,61	0,16	-0,03	-0,10	-0,56	-1,06
UIOM (CS1)	0,44	1,00	-1,98	0,61	0,45	0,31	-0,04	-0,04	-0,03	-1,38
UIOM (CS1)	0,44	0,93	-2,09	0,49	0,44	0,29	0,07	0,06	0,12	-1,19
UIOM (CS1)	0,07	0,87	-0,76	0,17	0,05	0,22	-1,32	0,68	2,72	-0,08
UIOM (CS1)	-0,25	0,55	-0,44	-0,62	0,79	0,22	-0,86	0,53	1,93	-0,05
UIOM (CS1)	-0,59	0,27	-0,99	-0,40	0,90	-0,03	-0,13	-0,72	-0,65	-0,32
UIOM (CS1)	-0,23	0,63	-0,39	-0,34	0,39	0,34	-1,01	0,69	2,40	0,07
UIOM (CS2)	-0,28	0,27	-2,31	1,37	1,79	-1,38	0,10	1,53	-0,60	0,72
UIOM (CS2)	-0,19	0,28	-3,05	0,84	1,63	-1,80	-0,86	1,54	-1,08	0,05
UIOM (CS2)	-0,09	0,40	-3,06	0,94	1,45	-1,71	-0,92	1,72	-0,81	0,07
UIOM (CS2)	-0,23	0,34	-2,74	0,94	1,22	-1,63	-1,15	1,55	-0,42	-0,03
UIOM (CS2)	-0,74	0,05	-1,25	0,35	0,68	-1,24	-0,88	0,27	0,14	-0,29
UIOM (CS2)	-0,67	0,12	-1,30	0,28	0,53	-1,30	-0,82	0,16	0,25	-0,18
UIOM (CS2)	-0,52	0,28	-1,50	0,47	0,26	-1,13	-0,99	0,60	0,39	0,19
UIOM (CS2)	-0,36	0,27	-1,67	0,46	0,23	-1,23	-0,65	0,55	0,60	0,15
UIOM (IM)	-0,04	1,17	0,06	-0,55	0,12	0,32	-0,43	-1,17	0,32	0,04
UIOM (IM)	0,00	1,15	-0,02	-0,55	-0,03	0,49	-0,43	-1,11	0,26	0,28
UIOM (IM)	0,13	1,29	0,27	-0,21	0,00	0,63	-0,17	-0,98	0,73	-0,12
UIOM (IM)	0,22	1,41	0,38	-0,29	-0,04	0,58	-0,04	-1,08	1,20	-0,17
UIOM (IM)	0,43	1,18	-0,57	-0,35	-0,07	1,20	0,14	-0,39	2,08	-1,30
UIOM (IM)	0,56	1,26	-0,67	-0,24	-0,06	1,10	0,07	-0,27	2,21	-1,07
UIOM (IM)	0,49	1,13	-0,73	0,14	-0,44	0,98	0,93	-0,41	2,76	-0,64
UIOM (IM)	0,24	1,04	-0,42	0,44	-0,52	0,75	0,76	-0,50	2,62	-0,65
UIOM (SO)	0,22	1,69	-0,03	-0,29	0,78	0,22	0,04	-1,18	-0,52	1,82
UIOM (SO)	0,52	2,16	0,18	-0,15	0,81	0,20	-0,10	-2,05	-0,40	2,58
UIOM (SO)	0,04	1,63	0,13	-0,49	0,95	0,11	-0,34	-1,81	-1,16	2,58
UIOM (SO)	0,07	1,75	-0,23	-0,84	1,12	-0,06	-0,58	-1,84	-1,29	2,31
UIOM (SO)	0,07	1,54	0,17	-0,57	0,21	0,01	-0,63	-1,21	0,31	0,09
UIOM (SO)	0,20	1,61	-0,28	-0,24	0,89	0,33	-0,09	-0,94	0,23	1,80
UIOM (SO)	0,13	1,60	0,12	-0,07	0,79	0,07	-0,11	-0,83	0,38	1,39
UIOM (SO)	0,30	1,71	-0,17	-0,34	0,50	0,20	-0,30	-0,99	0,23	1,50
UIOM (SO)	0,16	1,60	-0,31	-0,43	0,70	-0,04	0,04	-1,17	-0,21	1,81
UIOM (SO)	0,16	2,27	1,22	-0,40	-0,62	-1,11	0,69	0,70	-0,37	0,12
UIOM (SO)	0,25	2,40	1,37	-0,51	-0,75	-1,27	0,65	1,17	-0,40	0,49
UIOM (SO)	0,22	2,52	1,67	-0,58	-0,81	-1,50	0,59	1,17	-0,77	0,68
UIOM (IS)	0,06	0,91	-0,06	-0,16	-0,30	1,02	-0,48	-0,85	0,87	-0,55
UIOM (IS)	0,22	1,11	-0,01	-0,01	-0,33	1,08	-0,63	-0,76	1,10	-1,04
UIOM (IS)	0,21	1,07	-0,15	-0,05	-0,18	1,05	0,07	-1,17	0,32	-0,95
UIOM (IS)	0,27	1,11	0,06	-0,06	-0,18	1,25	-0,41	-0,81	0,76	-1,24
UIOM (IS)	-0,18	1,25	0,82	-0,31	-0,32	-0,20	-0,75	-1,04	0,75	0,55
UIOM (IS)	-0,15	1,76	1,37	-0,57	-1,36	-1,23	0,88	2,09	-1,23	-1,17
UIOM (IS)	-0,13	1,78	1,40	-0,39	-1,20	-1,07	1,31	2,29	-1,34	-0,90
UIOM (IS)	0,16	2,75	1,96	-0,80	-1,43	-1,41	1,69	2,98	-2,93	2,18
UIOM (IS)	-0,51	0,49	0,03	-0,47	-0,13	0,25	-0,54	-1,03	0,48	-0,86
UIOM (IS)	-0,28	1,13	0,72	-0,74	-1,02	-0,28	0,29	1,22	0,36	-2,16
UIOM (IS)	-0,09	1,42	0,68	-0,35	-1,15	-0,33	1,08	1,72	-0,12	-2,69
UIOM (IS)	0,06	1,60	0,85	-0,30	-1,34	-0,39	1,66	2,10	-0,08	-2,86

Annexe 17. Suite.

	Axe 1	Axe 2	Axe 3	Axe 4	Axe 5	Axe 6	Axe 7	Axe 8	Axe 9	Axe 10
Trafic (A86)	-0,10	0,38	-0,15	1,80	-0,09	-0,10	-1,80	-0,57	-1,17	-2,95
Trafic (A86)	0,16	0,32	0,34	1,70	-0,11	0,23	-1,52	-0,96	-1,61	-2,82
Trafic (A86)	-0,47	-0,01	0,35	1,44	0,35	-0,13	-0,97	-0,68	-1,42	-1,61
Trafic (A86)	-0,64	-0,26	0,65	0,59	-0,17	0,02	-0,60	-0,72	-0,47	-0,96
Trafic (A86)	-0,55	-0,43	0,63	0,21	-0,11	-0,39	-0,04	-1,14	-0,55	-1,16
Trafic (A86)	-0,69	-0,33	0,77	0,55	-0,11	0,22	-0,60	-0,76	-0,77	-0,63
Trafic (A86)	-0,66	-0,32	0,69	0,55	-0,08	0,27	-0,48	-0,84	-0,86	-0,59
Trafic (A86)	-0,18	-0,47	0,46	0,78	0,78	-0,50	1,69	-1,15	-0,39	-1,13
Trafic (A86)	1,04	0,00	-1,14	0,79	1,50	-0,15	4,37	-2,50	-1,35	-2,02
Trafic (A86)	-0,46	-0,26	0,32	0,58	0,07	0,14	-0,10	-1,03	-1,03	-0,79
Trafic (périph)	-0,41	-0,42	3,15	4,43	2,71	1,20	1,72	1,13	0,92	1,34
Trafic (périph)	-0,28	-0,29	2,19	4,64	2,74	1,05	2,26	1,60	1,62	1,41
Trafic (périph)	-0,79	-0,60	1,78	0,82	-0,10	-0,57	-1,39	-0,73	-0,23	-0,49
Trafic (périph)	-0,70	-0,54	1,84	1,14	0,13	-0,48	-1,68	-0,59	-0,34	-0,73
Trafic (périph)	-0,36	-0,42	2,52	2,65	1,01	0,27	-1,12	0,01	-0,11	-0,38
Trafic (périph)	-0,46	-0,50	2,17	1,85	0,47	-0,09	-1,68	-0,28	-0,28	-0,80
Trafic (périph)	-1,46	-0,68	1,19	0,27	-0,15	-1,13	-1,08	-0,36	0,50	-0,11
UISTEP (Val)	1,04	-0,36	-0,58	-0,17	0,37	1,86	-0,81	0,62	-2,35	0,12
UISTEP (Val)	1,15	-0,37	-0,21	0,46	-1,35	2,00	-1,35	0,93	-0,57	0,56
UISTEP (Val)	1,23	-0,43	-0,07	0,60	-1,40	1,81	-1,51	1,22	-0,62	0,73
UISTEP (Val)	1,56	-0,30	-0,40	0,67	-0,47	2,40	-1,12	1,86	-0,90	0,60
UISTEP (Val)	-0,78	-0,52	0,04	0,05	-0,57	-0,17	-0,81	0,29	0,00	0,41
UISTEP (Val)	-0,78	-0,50	0,05	0,02	-0,63	-0,17	-0,91	0,29	0,05	0,37
UISTEP (Val)	-0,69	-0,55	0,00	0,08	-0,76	-0,14	-1,18	0,45	-0,06	0,30
UISTEP (Val)	-0,71	-0,53	0,01	0,01	-0,77	-0,18	-1,11	0,39	-0,08	0,32
UISTEP (Val)	1,38	-0,37	0,02	0,49	-1,52	1,38	-1,80	1,10	0,01	0,42
UISTEP (Val)	1,71	-0,29	-0,46	0,44	-1,47	2,39	-1,36	0,76	-1,31	0,07
UISTEP (Val)	1,62	-0,39	-0,54	0,01	0,09	1,52	-0,68	1,18	-0,90	0,01
UISTEP (Val)	1,49	-0,27	-0,63	0,18	-0,62	2,31	-0,88	0,79	-1,41	0,02
UISTEP (Col)	0,65	-1,10	0,75	-0,56	-0,09	-0,87	-0,80	-0,28	-0,07	1,26
UISTEP (Col)	1,09	-1,02	0,85	-0,17	-0,12	-0,80	-1,16	-0,05	-0,04	0,79
UISTEP (Col)	1,00	-1,11	0,76	-0,16	0,07	-0,83	-0,79	-0,04	-0,27	1,22
UISTEP (Col)	0,93	-1,15	0,75	-0,17	0,01	-0,77	-1,05	0,07	-0,41	1,47
UISTEP (Col)	1,60	-1,11	0,47	-0,81	0,36	-0,73	0,22	-0,82	-0,86	-0,17
UISTEP (Col)	2,22	-1,05	0,39	-0,19	-0,50	-0,64	-0,21	-0,20	0,21	0,08
UISTEP (Col)	2,11	-1,18	0,34	-0,49	-0,29	-0,71	0,90	-0,91	-0,17	0,26
UISTEP (Col)	1,88	-1,19	0,47	0,08	-0,43	-1,77	0,11	-0,16	0,97	0,51
UISTEP (Col)	2,26	-1,04	0,46	0,04	0,10	-1,30	-0,38	0,18	0,49	0,33
UISTEP (Col)	2,13	-1,11	0,14	-0,32	0,58	-1,72	0,93	-0,41	0,53	-0,23
UISTEP (Col)	2,55	-1,15	0,10	-0,66	0,96	-2,46	1,52	-1,08	0,53	-1,61
UISTEP (Col)	2,87	-0,97	-0,36	-0,24	0,69	-1,93	1,61	-0,71	0,53	-1,04
UISTEP (Col)	1,34	-0,53	0,97	0,21	-0,88	-0,34	-0,66	-0,32	1,41	-0,13
UISTEP (Col)	2,34	-0,64	0,83	0,36	-0,81	-0,61	-0,73	-0,15	1,16	0,07
UISTEP (Col)	2,15	-0,99	0,24	-0,69	0,69	-1,60	0,36	-0,69	-0,09	0,05
UISTEP (Col)	1,99	-0,82	0,64	-0,38	0,26	-0,97	-0,69	-0,30	0,01	0,21
UISTEP (Col)	1,56	-1,33	0,63	-3,84	3,37	2,04	-0,21	3,17	0,15	-0,96
UISTEP (Col)	0,58	-1,29	0,54	-2,39	1,85	0,16	-0,01	1,44	0,49	0,38

Annexe 17. Suite.

	Axe 1	Axe 2	Axe 3	Axe 4	Axe 5	Axe 6	Axe 7	Axe 8	Axe 9	Axe 10
CTC (SO)	-1,20	-0,64	-0,15	0,42	-0,55	-0,59	0,54	0,63	1,32	0,65
CTC (SO)	-1,29	-0,66	-0,10	0,20	-0,54	-0,71	0,33	0,42	1,05	0,53
CTC (SO)	-1,33	-0,66	-0,12	-0,07	-0,66	-0,89	-0,07	0,23	0,92	0,23
CTC (SO)	-1,11	-0,65	-0,37	0,12	-1,17	-0,74	0,15	0,63	1,59	0,41
CTC (SO)	-1,27	-0,58	-0,69	0,06	0,05	-0,99	-0,22	0,70	0,07	0,28
CTC (SO)	-1,30	-0,60	-0,61	0,04	-0,12	-0,97	-0,31	0,65	0,23	0,27
CTC (SO)	-1,38	-0,64	-0,54	0,02	-0,03	-1,07	-0,26	0,52	0,08	0,38
CTC (SO)	-1,30	-0,58	-0,63	0,06	0,03	-1,02	-0,17	0,59	0,03	0,36
CTC (VS-Col)	-0,42	-0,85	-0,65	0,34	-1,69	0,26	1,13	0,39	1,10	1,23
CTC (VS-Col)	-0,31	-0,91	-0,81	0,23	-2,21	0,14	1,10	0,44	1,41	1,34
CTC (VS-Col)	-0,32	-0,88	-0,79	0,29	-2,02	0,19	1,06	0,48	1,36	1,29
CTC (VS-AF)	-0,70	-0,76	-0,52	-0,03	-0,87	0,19	0,86	-0,04	0,00	0,47
CTC (VS-AF)	-0,61	-0,77	-0,48	0,01	-1,13	0,40	0,99	0,00	0,25	0,54
CTC (VS-AF)	-0,91	-0,74	-0,37	-0,27	-0,53	0,03	0,51	-0,50	-0,79	0,10
CTC (VS-AF)	-1,04	-0,73	-0,25	-0,30	-0,34	-0,03	0,48	-0,65	-0,98	0,04
CTC (VS-Pol)	0,31	-0,76	-0,86	1,20	-1,55	1,38	2,61	0,49	1,11	1,15
CTC (VS-Pol)	0,15	-0,75	-0,90	0,66	-1,54	1,09	1,73	0,07	0,46	0,56
CTC (VS-Pol)	-0,36	-0,77	-0,73	0,09	-1,28	0,56	1,10	-0,37	-0,49	0,39
CTC (VS-Pol)	-0,14	-0,75	-0,78	0,08	-1,39	0,94	1,21	-0,49	-0,48	0,16
CTC (VS-Pol)	-0,53	-0,76	-0,78	0,07	-0,95	0,46	1,00	-0,50	-1,09	0,37
CTC (VS-Pol)	-0,28	-0,73	-0,80	0,05	-1,03	0,79	1,14	-0,61	-1,04	0,10
CTC (VS-Pol)	-0,53	-0,81	-0,50	-0,15	-0,85	0,64	0,84	-0,81	-1,29	0,07
CTC (VS-Pol)	-0,85	-0,77	-0,29	-0,21	-0,77	0,21	0,50	-0,72	-1,00	0,12
CTC (VS-Pol)	-0,65	-0,80	-0,43	-0,23	-0,61	0,48	0,91	-0,92	-1,60	0,19
CTC (VS-Pol)	-0,79	-0,77	-0,35	-0,22	-0,52	0,23	0,71	-0,84	-1,33	0,09
CTC (VS-Pol)	-0,76	-0,75	-0,41	-0,22	-0,41	0,22	0,76	-0,86	-1,46	0,05
CTC (VS-Pol)	-0,87	-0,77	-0,29	-0,22	-0,49	0,02	0,60	-0,79	-1,02	0,05
Terre COU 1	-1,37	-0,74	0,83	-1,78	1,00	0,73	0,08	0,27	0,46	-0,19
Terre COU 2	-1,22	-0,71	0,74	-2,01	1,18	1,17	0,34	0,27	0,16	-0,49
Terre VER	-1,54	-0,67	0,68	-0,73	-0,03	-0,55	-0,07	-0,72	0,48	0,12
Terre VER 1	-1,17	-0,74	0,72	-1,89	1,22	1,04	0,47	0,06	0,10	-0,36
Terre VER 2	-1,22	-0,78	0,89	-1,69	0,46	1,61	0,16	-0,66	-0,99	-0,16
Terre VER 3	-1,46	-0,75	0,58	-1,35	0,88	-0,40	0,25	0,02	0,76	-0,22
Terre CHA 1	-1,09	-0,76	0,42	-2,04	1,58	1,00	0,18	0,87	0,21	-0,58
Terre CHA2	-1,29	-0,72	0,51	-1,76	1,20	0,65	-0,12	0,71	0,48	-0,31
Terre CHA3	-1,43	-0,75	0,65	-1,59	0,92	0,29	-0,16	0,41	0,51	-0,18

Pour les types de sources : UIOM = usine d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = échantillons du trafic automobile ; UISTEP = usine d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbons ; Terre = échantillons de terre. **Pour les sites** : CS1 = Carrières-sur-Seine - ligne 1 ; CS2 = Carrières-sur-Seine - ligne 2 ; IM = Issy-les-Moulineaux ; SO = Saint Ouen ; IS = Ivry-sur-Seine ; A86 = autoroute A86 à la hauteur de Bobigny ; périph = boulevard périphérique parisien à la hauteur de Porte d'Asnières ; VA = Valenton ; CO = Colombes ; VS = Vitry-sur-Seine ; COU = Coulommiers ; VER = Versailles ; CHA = Chatou. **Pour les CTC** : précision sur l'origine du charbon utilisé avec Col = Colombie ; AFS = Afrique du Sud ; Pol = mélange Pologne-Colombie.