

Les métaux lourds dans l'air : sources, émissions, mesure, effets

Heavy metals in the atmosphere *Sources, émissions, measurement, effects*

par Robert LEYGONIE (*)

RÉSUMÉ

Le présent article insiste d'abord sur le fait que la contamination croissante de la biosphère par les métaux lourds crée un sérieux problème à long terme, de nature irréversible, s'ajoutant à celui dû à certains composés organiques rémanents tels que dioxines et furanes. Une tentative est faite pour définir ce qu'on appelle « métaux lourds ». L'évaluation des émissions est difficile. On doit considérer à la fois les émissions naturelles et anthropogéniques. Les métaux lourds émis dans l'air sont le plus souvent des composants des particules polluantes. Leur toxicité est fonction des tailles de particules, des combinaisons chimiques où ils sont engagés. On peut dire que les métaux lourds sont partout dans l'environnement.

On calcule les émissions en évaluant d'abord des facteurs d'émission : quantité par tonne de charbon, de pétrole, d'autres minéraux, ou encore par quantité unitaire de produit fabriqué. Les principales sources de métaux lourds sont les combustibles solides, les produits pétroliers lourds (fuels et brais), l'extraction et la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux. Les facteurs d'émission sont considérés avec de très larges fourchettes d'incertitude. Le plomb mérite une mention spéciale car la principale source est liée aux additifs au plomb dans les carburants, dont l'utilisation va d'ailleurs en décroissant.

Les métaux les plus critiques en raison de leur toxicité et de leurs nombreux usages sont le plomb, le mercure, le cadmium, le thallium.

Une information plus détaillée est donnée sur le mercure et le cadmium, à la suite de monographies CITEPA.

Divers règlements français ou communautaires, en vigueur ou en projet, comportent des valeurs-limites d'émission de métaux lourds : arrêté du 1^{er} mars 1993 sur l'incinération des déchets urbains (Communauté et France), incinération des déchets dangereux (projet européen), pollution marine (conventions de Paris et d'Oslo, groupe de travail ATMOS), convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, projets de la Communauté Européenne (extension de CORINAIR aux métaux lourds).

ABSTRACT

This article first stresses the point that the growing contamination of the biosphere by heavy metals raises long range, serious irreversible problems, together with persistent organic chemicals such as dioxines and furanes. An attempt is made for defining which metals are "heavy". Evaluating emissions is a difficult problem. Natural as well as man-made emissions have to be considered. Heavy metals emitted in air are generally components of particulates. Their toxicity is a function of particle size distribution and of chemical combinations of the metal. Heavy metals appear to be ubiquitous in the environment.

Emissions are evaluated by first establishing emission factors : quantity per tonne of coal, oil, other minerals, or for each unit quantity of product manufactured. Main sources of heavy metals are solid and heavy liquid fuels, ferrous and non ferrous ore extraction and processing. Estimates of emission factors are considered with wide ranges of uncertainty. Lead deserves a special mention since most emissions are due to lead based additives in gasoline, the use of which is declining.

The most critical metals, due to their toxicities and ubiquities, are lead, cadmium, mercury, thallium. A more detailed information is presented on mercury and cadmium, following CITEPA monographies.

Then several French and European regulations, in force or still in project, are analyzed as regards atmospheric emission limits for heavy metals : "arrete" of 1st March 1993 on environmentally classified installations (France), urban waste incineration (European Directives and French Decree), hazardous waste incineration (EEC project), marine pollution (Oslo and Paris Conventions, ATMOS working group), Geneva Convention on long range transboundary air pollution, EEC projects (extension of CORINAIR to heavy metals).

1. - Introduction

Dans la littérature sur les émissions atmosphériques de métaux lourds, deux noms reviennent sans cesse : le Canadien Jerome O.

(*) Président du CITEPA.

NRIAGU (a) et le Norvégien Jozef M. PACYNA (b). Aussi ferons-nous un large appel à leurs travaux et, en introduction au présent article, il nous paraît bon de publier quelques phrases sous leur signature, parues dans Nature du 12 mai 1988 [1].

« Chaque année, des millions de tonnes de métaux « en trace » sont extraits du sol et ensuite dispersés dans la biosphère. La circulation croissante des métaux toxiques à travers les sols, l'eau et l'atmosphère, et leur passage inévitable dans la chaîne alimentaire humaine, constituent un problème qui entraîne des risques de santé inconnus pour les générations futures. (...) Chaque sol a une capacité limitée de rétention des métaux en trace, et on s'inquiète de plus en plus en constatant que de nombreux sols au Japon et en Europe Centrale sont ou seront bientôt saturés de métaux toxiques, au rythme actuel des dépôts ».

« La toxicité totale de tous les métaux mobilisés chaque année excède la toxicité globale de toutes les pollutions radioactives et organiques réunies d'une année, exprimée par la quantité d'eau qui serait nécessaire pour diluer ces toxiques à des concentrations compatibles avec les normes de qualité de l'eau potable ».

Ainsi donc, aux deux menaces de niveau planétaire qui préoccupent aujourd'hui l'humanité, aggravation de l'effet de serre et dégradation de l'ozone stratosphérique, il convient d'en ajouter une troisième : les métaux lourds (et certains composés organiques rémanents) que les humains répandent aux quatre vents et rejettent sans souci dans les eaux et les sols.

On peut, pour les métaux lourds, reprendre le concept de « charge critique » (c) présenté au colloque APPA-INRA de Champenoux le 14 mai 1992 (d) : nombreuses sont les zones en Europe où les niveaux de contamination des sols par les métaux sont élevés et dépassent les charges critiques définissables pour ces métaux.

(a) National Water Research Institute à Burlington, Ontario (Canada).

(b) Norwegian Institute for Air Research (Norvège).

(c) Voici une définition donnée par J. P. HETTE-LINGH de l'Institut National pour la Santé Publique et la Protection de l'Environnement, situé à BILTHOVEN en Hollande :

« La charge critique est une estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants au-dessous de laquelle, selon les connaissances scientifiques actuelles, il ne se produit pas d'effets nocifs appréciables sur des éléments sensibles déterminants de l'environnement ».

(d) Les exposés de ce colloque ont été publiés dans un numéro spécial de la revue « Pollution Atmosphérique et charges critiques », juin 1993.

2. - Qu'appelle-t-on « métaux lourds » ?

Nul n'est mieux qualifié que le Professeur BOUDENE, de la faculté de pharmacie de Paris, pour donner de ce concept la meilleure définition possible, ce qui est l'objet du premier exposé de ce jour.

La figure 1 donne un tableau de Mendeleïev dans lequel figurent, dans le polygone hachuré, les éléments de densité supérieure à 5 g/cm³, définition donnée en 1983 au congrès de Heidelberg sur les métaux lourds.

Nous avons, sur ce tableau, repéré par un cercle les éléments considérés comme toxiques dans divers documents : arrêtés, directives européennes, conventions internationales, Organisation Mondiale de la Santé, etc... On se limite à la pollution de l'air. On voit que l'énumération dépasse largement le polygone défini à Heidelberg. On y trouve des métalloïdes et même un élément aussi léger que toxique : le béryllium. En outre faudrait-il préciser le mot « toxique » en ayant à l'esprit la célèbre phrase de Paracelse (e) : « Tout est poison, rien n'est poison, seule la dose fait le poison (*sola dosis facit venenum*) ».

Très souvent on singularise trois métaux comme particulièrement dangereux en raison de leur toxicité élevée et leur abondance dans notre environnement : le cadmium, le mercure, le plomb, en ajoutant parfois un quatrième : le thallium.

Deux remarques s'imposent :

1) Les éléments rejetés dans l'atmosphère sous forme de particules fines (ou de gaz, mercure en particulier) peuvent se retrouver dans les « retombées humides » (pluies, neige et même rosée et givre) et les « retombées sèches » (gaz, aérosols) et contaminent les eaux et les sols. Ces polluants s'ajoutent à ceux directement rejetés dans les eaux ou dans les sols. [Nous n'en parlerons pas ici].

2) Dans les rapports et textes réglementaires, on fait souvent voisiner les métaux lourds et les « composés organiques dangereux », plus ou moins persistants, pour la plupart des dérivés chlorés dont les plus « célèbres » sont les dioxines et furanes. On trouvera, au tableau I, à titre d'exemple, la liste des substances dangereuses prioritaires pour laquelle la Commission d'Helsinki (protection de la mer Baltique) demande une évaluation des rejets dans l'atmosphère.

(e) De son vrai nom : Théophrastus Bombastus von Hohenheim, dit Paracelsus.

Figure 1.

Table périodique des éléments. O Éléments cités comme toxiques dans divers documents et règlements.
 Definition of heavy metals by their specific gravity (> 5 g/cm³). O Elements quoted as toxic in various documents and regulations

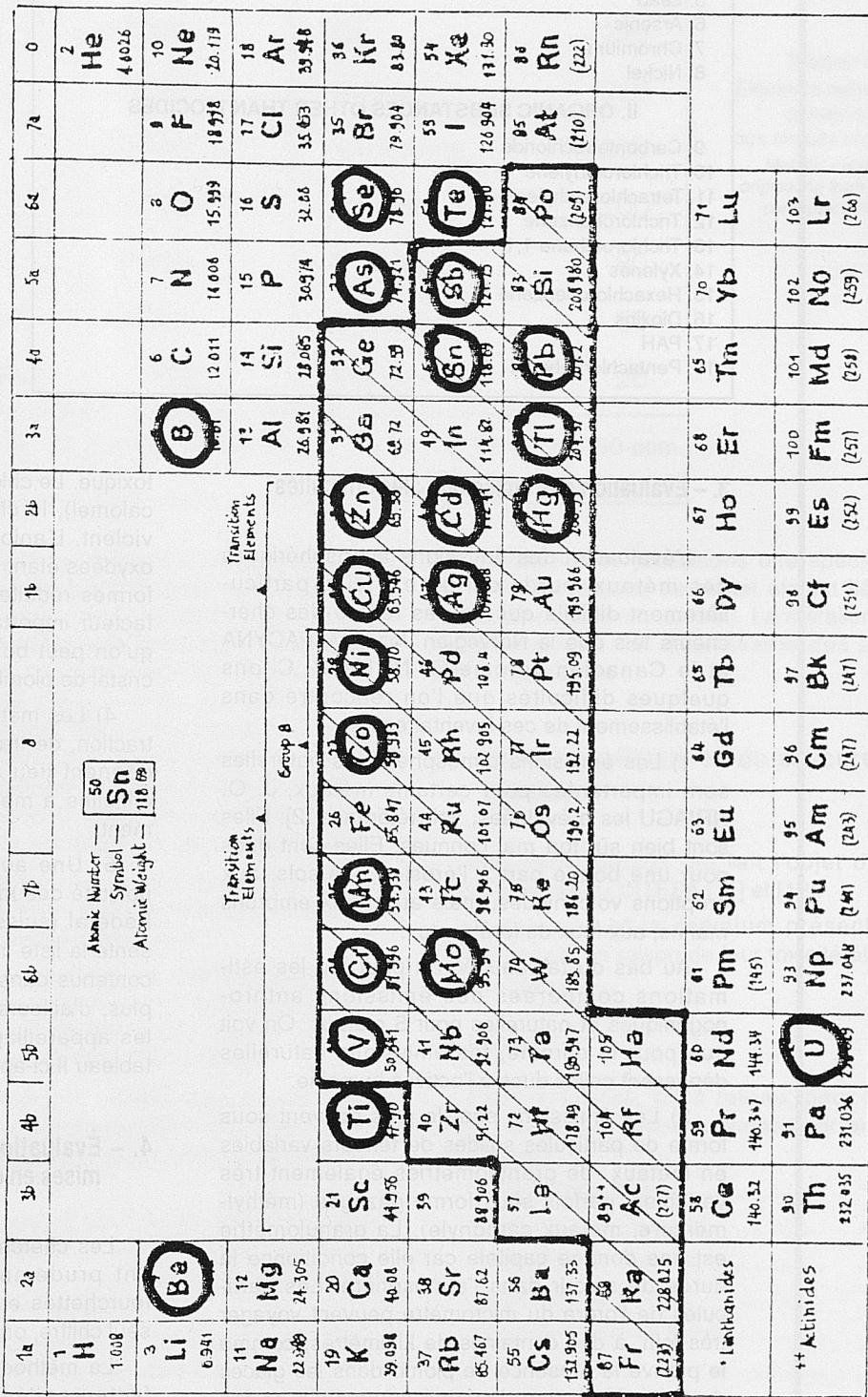
PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	9b	10b	11b	12b	13a	14	15a	16	17a	18
1 H 1.008	2 He 4.0026																
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.006	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.921	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.467	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 101.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.905	58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (144.9128)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.930	70 Yb 173.054	71 Lu 174.967	72 Hf 178.49
67 Fr (223)	68 Ra 226.025	69** Ac (227)	70** Th 232.037	71** Pa 231.036	72** U 238.0289	73** Np 237.048	74** Pu 244.064	75** Am 243.061	76** Cm 247.070	77** Bk 247.070	78** Cf 251.08	79** Es 252.083	80** Fm 257.10	81** Md 258.10	82** No 259.10	83** Lr 260.10	84** Rn (222)

Numbers in parentheses are mass number of most stable isotope of that element

Atomic Number — 50
 Symbol — Sn
 Atomic Weight — 118.69

Transition Elements
 Group B



I. METALS AND THEIR COMPOUNDS

1. Mercury
2. Cadmium
3. Copper
4. Zinc
5. Lead
6. Arsenic
7. Chromium
8. Nickel

II. ORGANIC SUBSTANCES OTHER THAN BIOCIDES

9. Carbontetrachloride
10. Trichloroethylene
11. Tetrachloroethylene
12. Trichlorobenzene
13. Trichloroethane 1,1,1-
14. Xylenes
15. Hexachlorobenzene
16. Dioxins
17. PAH
18. Pentachlorophenol

Tableau I.

Commission d'Helsinki
pour la protection de la Mer Baltique.
Liste des substances dangereuses
pour lesquelles des inventaires
d'émissions dans l'atmosphère
doivent être établis.

*Helsinki Commission for the protection
of Baltic Sea.*

*List of harmful substances
for which atmospheric emission
inventories must be established.*

3. - Evaluation des émissions : les difficultés

L'évaluation des émissions atmosphériques des métaux lourds est un exercice particulièrement difficile qui n'a pas rebuté des chercheurs tels que le Norvégien Jozef M. PACYNA et le Canadien Jerome O. NRIAGU. Citons quelques difficultés que l'on rencontre dans l'établissement de ces inventaires :

1) Les émissions atmosphériques naturelles sont importantes pour certains métaux. J. O. NRIAGU les a évaluées, voir référence [2]. Elles sont bien sûr fort mal connues. Elles sont dues pour une bonne part à l'érosion des sols, aux éruptions volcaniques, mais aussi aux embruns marins, aux feux de forêts, etc...

Au bas du tableau IV, on peut lire les estimations comparées des émissions anthropogéniques et naturelles pour 5 métaux. On voit que pour le chrome, les émissions naturelles dépassent celles dues à l'activité humaine.

2) Les émissions sont le plus souvent sous forme de particules solides de teneurs variables en métaux, de granulométries également très variables, parfois sous forme gazeuse (méthylmercure, métaux carbonyle). La granulométrie est une donnée capitale car elle conditionne la durée de séjour dans l'atmosphère. Les particules de l'ordre du micromètre peuvent voyager très loin, à des centaines de kilomètres, comme le prouve la présence de plomb dans les glaces du Groenland, dont l'origine automobile ne fait aucun doute. De plus, ces particules microniques peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires et, de là, passer dans le sang.

3) L'état chimique des métaux lourds peut influencer grandement sur leur toxicité. On sait que le chrome 6 correspond à la valence la plus

toxique. Le chlorure mercurique est un purgatif (le calomel), le chlorure mercurique est un toxique violent. L'anion joue aussi un rôle, les formes oxydées étant en général moins toxiques que les formes réduites. La solubilité dans l'eau est un facteur important (ce qui explique par exemple qu'on peut boire sans risque dans un verre en cristal de plomb).

4) Les métaux lourds, dans les phases d'extraction, de transport et de stockage du minerai, donnent lieu à des émissions dites fugitives, difficiles à mesurer et aussi à éviter complètement.

5) Une autre difficulté est l'extraordinaire ubiquité des métaux lourds. Un article de l'Office Fédéral (suisse) de l'Environnement [15] présente la liste impressionnante des métaux lourds contenus dans les circuits imprimés. De plus en plus, d'ailleurs, ces métaux sont récupérés sur les appareils informatiques réformés (voir tableau II ci-après).

4. - Évaluation des émissions : les méthodes mises en œuvre

Les chercheurs qui ont évalué les émissions ont prudemment considéré de très larges fourchettes et, quand on ne doit donner qu'un seul chiffre, on prend la valeur médiane.

La méthode générale consiste à évaluer les facteurs d'émission : émission par tonne de combustible, ou par tonne de produit fabriqué, ou par objet produit. Une simple multiplication permet d'avoir l'émission totale.

Cette méthode a été appliquée par NRIAGU et PACYNA dans un article de la revue Nature [1]. Nous en reproduisons le tableau III relatif à l'année 1983.

Elément	ppm	Elément	ppm
Cuivre	125'300	Chrome	460
Etain	62'300	Or	230
Fer	39'000	Argent	210
Plomb	29'400	Antimoine	200
Nickel	13'100	Calcium	100
Zinc	9'600	Platine	80
Aluminium	5'900	Cadmium	55
Manganèse	490	Potassium	20
As, Ba, Bi, Br, Ce, Co, Hg, La, Mo, Na, Nb, Se, Si, Ta, Th, Ti, W < 50 ppm			

Tableau II.
Éléments métalliques
provenant
des circuits imprimés.
*Metallic elements
originating from printed
computer circuits.*

On remarque le nombre et la variété des métaux émis par le charbon, tandis que le pétrole se distingue surtout par le vanadium et le nickel, que l'on trouve essentiellement dans les fractions non distillables, composantes des fuels lourds. Une deuxième catégorie de sources est la pyrométallurgie des métaux non ferreux. Souvent plusieurs métaux sont associés dans le même minerai, par exemple zinc et cadmium. La métallurgie du cuivre et du nickel émet presque autant de plomb que la métallurgie du plomb elle-même.

Une troisième source importante est l'incinération des déchets urbains (refuse incineration) et de certains déchets industriels.

Une mention spéciale doit être faite du plomb des carburants, aujourd'hui en forte diminution, car ils constituent de loin la plus grande source d'émission de plomb dans l'atmosphère.

La référence [10] (Conférence de Genève 1989) résume une étude NRIAGU dont nous extrayons le tableau IV, plus lisible que le tableau III.

La référence [9] donne les émissions en France en 1989 de 5 métaux, ainsi que leur origine. Nous avons, à partir de ce rapport et de deux autres, établi le tableau V.

La figure 2 présente les distributions en 1989 par origine en France des émissions de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

Ce rapport, qu'a établi Jean-Marie BOUCHEREAU de l'Institut Français de l'Énergie pour le CITEPA, donne beaucoup de détails intéressants sur les 5 métaux considérés. On voit que 90 % des émissions de plomb proviennent, en 1989, de l'automobile. Pour le chrome, 88 % avaient pour origine les fabrications et utilisations

des ferrochromes (émissions dite spécifiques), 61 % des émissions de nickel étaient liées aux combustions (pétrole surtout). La métallurgie des métaux ferreux est responsable des 2/3 des émissions de zinc.

5. – Études particulières du mercure et du cadmium

Ces deux métaux ont fait l'objet de deux monographies du CITEPA [11] et [12].

Le mercure et le cadmium présentent un intérêt spécial en raison de leur toxicité élevée et de leur ubiquité.

Cadmium

Pour la France, on a retenu, pour l'année 1985, les chiffres suivants (tonnes par an) selon les origines :

Combustibles fossiles.....	12.4
Production de Zn et Cd.....	43.0 (1)
Production de Cu et Ni	8.3
Production du plomb	0.6
Seconde fusion du plomb	0.1
Métallurgie (fer)	6.3
Incinération des déchets	11.0
Engrais phosphatés.....	2.4
Production de ciment.....	1.0
TOTAL	85.1

(1) Le cadmium se trouve principalement en association avec le minerai de zinc.

Tableau III.
Émissions mondiales d'éléments-traces à l'atmosphère (en tonnes pour 1988).
Worldwide emissions of trace elements to the atmosphere in 1988 (10^3 kg/yr^{-1}).

Source category	Global production/ Consumption (10^9 kg yr^{-1})	As	Cd	Cr	Cu	Hg	In	Mn	Mo
Coal combustion									
- electric utilities	[15.5 x 10^9 MJ]	232-1.550	77-387	1.240-7.750	930-3.100	155-542		1.080- 6.980	232-2.320
- industry and domestic	990	198-1.980	99-495	1.680-11.880	1.390-4.950	495-2.970		1.485-11.880	396-2.480
Oil combustion									
- electric utilities	[5.8 x 10^9 MJ]	5.8-29	23-174	37-580	348-2.320			58-580	58-406
- industry and domestic	358	7.2-72	18-72	358-1.790	179-1.070			358-1.790	107-537
Pyrometallurgical non-ferrous metal production									
- mining*		40.0-80	0.6-3		160-800			415-830	
- Pb production	39	780-1.560	39-195		234-312	7.8-16		850-4.250	
- Cu-Ni production	8.5	8.500-12.750	1.700-3.400		14.450-30.600	77-207	8.5-34.0		
- Zn-Cd production	46	230-690	920-4.600		230-690		2.3-4.6		
Secondary non-ferrous metal production+			2.3-3.6		55-165			1.065-28.400	
Steel and iron mfg	710†	355-2.480	28-284	2840-28.400	142-2.840				
Refuse incineration								252-1.260	
- municipal	140§	154-390	56-1.400	98-980	980-1.960	140-2.100		5.000-10.0000	
- sewerage sludge	3	15-60	3-36	150-450	30-180	15-60			
Phosphate fertilizers	137		68-274		137-685				
Cement production	890	178-890	8.9-534	890-1.780					
Wood combustion	600¶	60-300	60-180		600-1.200	60-300			
Mobile sources	647 (gasoline)								
Miscellaneous		1.250-2.800							
Total emissions		12.000-25.630	3.100-12.040	7.340-53.610	19.860-50.870	910-6.200	11-39	10.560-65.970	793-5.740
Median value		18.820	7.570	30.480	35.370	3.560	25	38.270	3.270
Source category		Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Coal combustion									
- electric utilities	1.395-9.300	775-4.650	155-755	108-775	155-755	155-620	310-4.650	1.085-7.750	
- industry and domestic	1.980-14.850	990-9.900	198-1.480	795-1.980	99-900	495-990	990-9.900	1.485-11.880	
Oil combustion									
- electric utilities	3.840-14.500	232-1.740		35-290	348-2.320		6.960-52.200	174-1.280	
- industry and domestic	7.160-28.640	716-2.150		107-537	285-3.580		21.480-71.600	358-2.506	
Pyrometallurgical non-ferrous metal production									
- mining*	800	1.700-3.400	18-176	18-176				310-620	
- Pb production	331	11.700-31.200	195-390	195-390				195-468	
- Cu-Ni production	7.650	11.050-22.100	425-1.700	427-1.280	425-1.700		43-85	4.250-8.500	
- Zn-Cd production			5.520-11.500	46-92	92-230			46.000-82.800	
Secondary non-ferrous metal production+			90-1.400	3.8-19	3.8-19			270-1.460	
Steel and iron mfg	367.100	1.065-14.200	3.6-7.1	0.8-2.2			71-1.420	7.100-31.950	
Refuse incineration								2.800-8.400	
- municipal	98-420	1.400-2.800	420-840	28-70	140-1.400			150-450	
- sewerage sludge	30-180	240-300	15-60	3-30	15-60		300-2.000	1.370-6.850	
Phosphate fertilizers	137-685	55-274		0.4-1.2				1.780-17.800	
Cement production	89-890	18-14.240				2.670-5.340			
Wood combustion	600-1.800	1.200-3.000							
Mobile sources			248.030						
Miscellaneous		3.900-5.100						1.724-4.783	
Total emissions	24.150-87-150	288-700-376.000	1.480-5.540	1.810-5.780	1.470-10.810	3.320-6.950	30.150-141.860	70.250-193.500	
Median value	55.650	332.350	3.510	3.790**	6.140	5.140	86.000	131.880	

* The following primary production figures from the ores were used in the calculations : $8.0 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Cu, $3.4 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Pb, $6.2 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Zn, and $8.30 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Mn.

† The following secondary production figures were also used : $1.10 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Cu, $1.8 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Pb and $0.9 \times 10^9 \text{ kg yr}^{-1}$ for Zn.

‡ The value represents the production of crude steel and its used because all emission factors are calculated with reference to the production of one tonne of crude steel.

§ This figure represents 25 % of the municipal refuse generated annually (see Table IV below).

¶ We have assumed that only 10 % of the sewage sludge produced is incinerated.

¶ See ref. 13.

* It has been calculated assuming that 45 % of total leaded motor gasoline in the world has 0.15 g a Pb content of l⁻¹ and the rest contains 0.40 g l⁻¹. Also it was assumed that 0 gasoline = 0.75 kg dm^{-3} .

** This figure is for particulate Se only. Because volatile Se accounts for about 40 % of the Se released²⁶, the total Se emission is estimated to be 6.320 tonnes yr⁻¹.

Tableau IV.

Valeurs médianes des émissions de métaux lourds de sources naturelles et anthropogéniques (t/an).
 Median values of heavy metals emissions from natural and anthropogenic sources (tons/years).

c: Median values of heavy metals emissions from natural and anthropogenic sources					
Source category	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Coal Combustion	11275	5005	13763	8158	11101
- electric utilities	4495	2015	5348	2713	4418
- industry and domestic	6780	2990	8415	5445	6683
Oil combustion	1408	1959	27065	2419	2159
- electric utilities	334	1334	9170	986	727
- industry and domestic	1074	625	17895	1433	1432
Pyrometallurgical non-ferrous metal production	0	26738	8781	49085	71572
- mining		480	800	2550	465
- Pb production		273	331	21450	332
- Cu,Ni production		25525	7650	16575	6375
- Zn,Cd production		460		8510	64400
Secondary non-ferrous metal production		110		765	855
Steel and iron manufacturing	15620	1491	3568	7633	19525
Refuse incineration	1139	1575	364	2370	5900
- municipal	539	1470	259	2100	5600
- sewage sludge	600	105	105	270	300
Phosphate fertilizers		411	411	165	4110
Cement production	1335		490	7129	9790
Wood combustion		900	1200	2100	3600
Mobile sources				248030	
Miscellaneous				4000	3254
Total anthropogenic emissions	30777	38189	55642	331854	131866
Total natural emissions	44000	28000	30000	12000	45000

ESTIMATIONS GLOBALES en tonnes (1989)

Chrome	551
Cuivre	478
Nickel	860
Plomb	4 802 (*)
Zinc	845
Mercuré	25 (**)
Cadmium	85

(*) 2 400 estimé en 1991

(baisse du plomb dans les carburants)

(**) ne tient pas compte du mercure volatil

Mercuré

La référence [12] donne un tableau des émissions de mercure en Europe extrait d'un rapport de J. O. PACYNA par pays et par source, mais cette estimation ne comprend pas les émissions à l'état gazeux qui représentent, dans certains cas, jusqu'à 95 % du total !

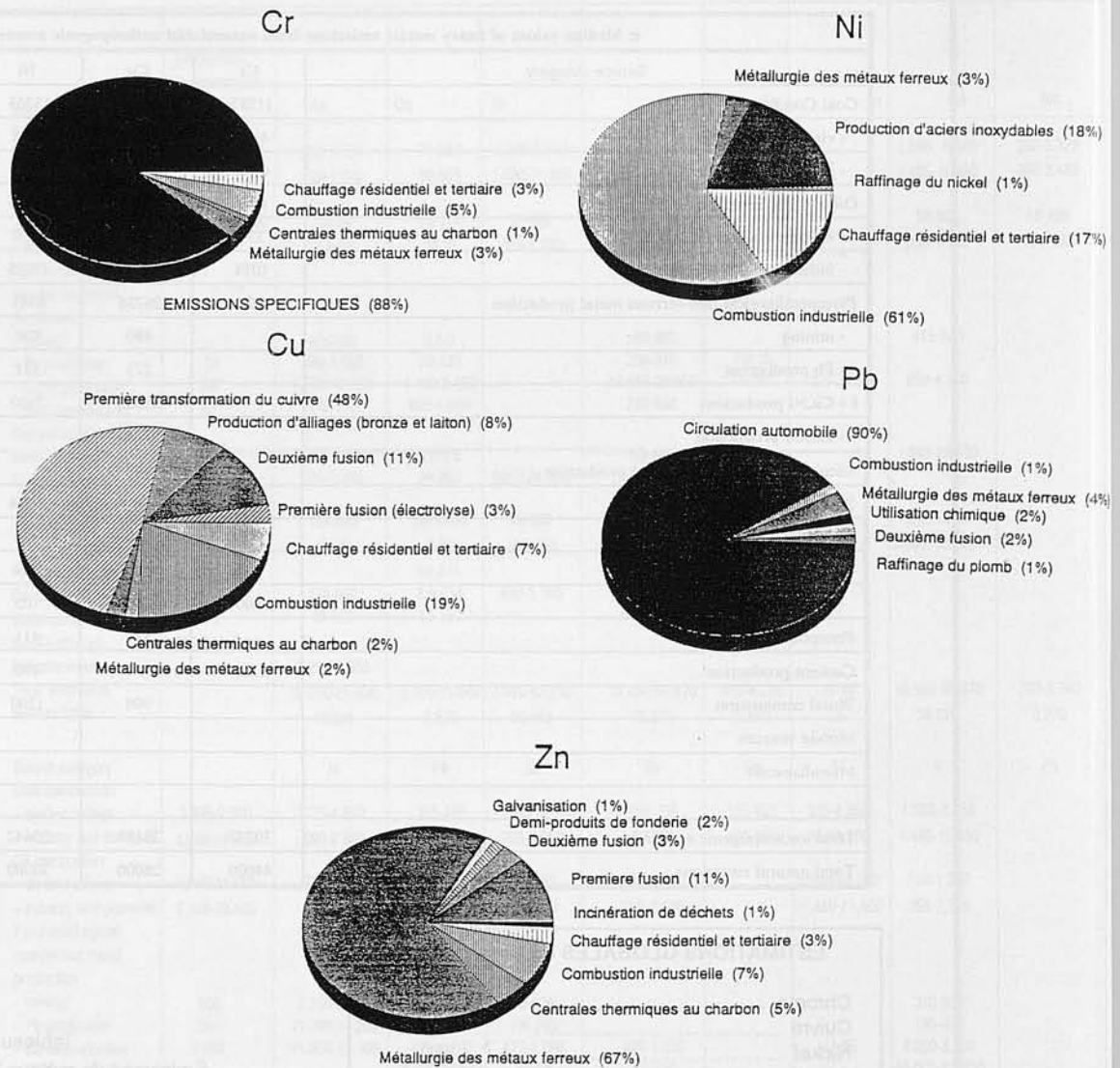
Aymon de REYDELLET [12] a préparé une estimation pour la France, qui paraît beaucoup

Tableau V.
 Émissions de métaux lourds en France
 (estimations selon références [9], [11] et [12]).
 Heavy metals emissions in France
 (according to references 9, 11 and 12).

plus raisonnable que les 3 493 kilogrammes cités par PACYNA. Comme on pouvait s'y attendre, l'incinération des ordures ménagères est la principale source d'émission de mercure.

Ce métal n'est évidemment pas arrêté à l'état gazeux par le dépoussiérage des gaz de combustion, mais les lavages chimiques exigés par l'arrêt de 1991 [4b] permettent d'en éliminer la plus grande partie. Les émissions devraient donc baisser ces prochaines années à mesure que les incinérateurs s'équiperont de lavages chimiques. Les unités à électrodes au mercure dans la pro-

Figure 2.



duction de chlore sont appelées à être remplacées par les cellules à diaphragme. Enfin la « chasse » générale aux émissions de mercure, par exemple la collecte des piles-boutons usées, va dans le bon sens.

On trouvera, au tableau VI ci-après, une évaluation des émissions de mercure en France.

6. - Textes réglementaires : valeurs limites d'émission

Le danger des métaux lourds justifie que des textes réglementaires en limitent les émissions dans l'air et dans l'eau.

A défaut d'une compilation complète des réglementations françaises et étrangères sur

les valeurs-limites d'émission, nous citerons quelques textes récents et importants, ou en projet :

1) Arrêté du 1^{er} mars 1993 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du 28 mars 1993).

Cet arrêté, qui couvre la plupart des activités industrielles, sert de base à l'établissement des arrêtés d'autorisation et arrêtés complémentaires mis en vigueur par les préfets.

Il comporte des spécifications d'émission de métaux lourds qui sont les suivantes (art. 27) :

Sources	Facteur d'émission (g/t)	Émission au niveau de la France (tonne/an)
Combustion du charbon	0,09-0,18	4
Combustion du pétrole	0,03*	1,5
	0,1-0,2**	
Incinération de déchets		7,2 à 21,6
– ordures ménagères	0,1-1	
– hospitaliers	3	
– industriels	3,5***	
Production de chlore	3,9	3,7
Appareils de mesures		1
– thermomètres au mercure	0,2 g/thermo- mètre brisé	
Ampoules au mercure		0,5****
TOTAL		17,9-32,3

Tableau VI.
Récapitulatif
des émissions
de mercure en France.
*Recapitulation
of mercury emission
in France.*

- * pétroles bruts ;
- ** fuels lourds ;
- *** valeur non représentative car il n'y a pas suffisamment de résultats de mesure ;
- **** valeur à considérer avec beaucoup de réserves.

Métaux et composés de métaux :

Rejets de cadmium, mercure et thallium et de leurs composés

Si le débit massique horaire total de cadmium, mercure et thallium et de leurs composés, dépasse 1 g/h, la valeur limite est de 0,2 mg/m³ (exprimée en Cd + Hg + Tl).

Rejets d'arsenic, sélénium et tellure et de leurs composés autres que ceux visés à l'alinéa 12

Si le débit massique horaire total d'arsenic, sélénium et tellure et de leurs composés, dépasse 5 g/h, la valeur limite est de 1 mg/m³ (exprimée en As + Se + Te).

Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, plomb, vanadium, zinc et de leurs composés autres que ceux visés à l'alinéa 12

Si le débit massique horaire total d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, plomb, vanadium, zinc et de leurs composés dépasse 25 g/h, la valeur limite est de 5 mg/m³ (exprimée en Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + Pb + Va + Zn).

On notera que les métaux considérés comme les plus dangereux sont au nombre de trois : cadmium, mercure et thallium, puis viennent arsenic, sélénium et tellure. L'article 59 de l'arrêté précise comment doivent être mesurées les émissions.

2) Incinération des déchets urbains et des déchets dangereux

a) Déchets urbains :

Les métaux lourds entrent dans la composition de nombreux produits finis : batteries au plomb ou nickel-cadmium, peintures et pigments minéraux (notamment cadmium), piles au mercure, cuirs et caoutchoucs (chrome et zinc), etc... Ces produits et bien d'autres donnent naissance à des émissions atmosphériques dans les incinérateurs de déchets urbains.

Les directives européennes du 8 juin 1989 (installations nouvelles d'incinération de déchets urbains) et du 21 juin 1989 (installations existantes) ont été traduites en droit français par l'arrêté du 25 janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains.

On trouvera au tableau VII les spécifications d'émission imposées par cet arrêté. Elle peuvent être atteintes par un double traitement des gaz de combustion : dépoussiérage (électrofiltre ou filtre à manche) suivi d'un traitement chimique (chaux ou soude).

b) Déchets dangereux :

On trouvera, au tableau VIII les valeurs-limites d'émission qui figurent dans la proposition de directive européenne concernant l'incinération des déchets dangereux. On remarquera que ces valeurs-limites sont beaucoup plus sévères que celles imposées pour les déchets urbains. La raison est qu'on exige des traitements très

Tableau VII.

Normes d'émission. Valeurs d'émission en mg/Nm³ rapportée aux conditions définies à l'article 2 en fonction de la capacité nominale de l'installation d'incinération.

Emission standards. Emission limit in mg/Nm³ as specified in article 2, as a function of the nominal capacity of the incinerator (exhaust gases assumed to be dry at 273 kelvins, 101.3 kilopascals).

Arrêté du 25 janvier 1991 Article II

	Inf. 1 t/h	De 1 t/h à moins 3 t/h	3 t/h et plus
Vitesse verticale des gaz de combustion en sortie de cheminée.....	> 8 m/s	> 8 m/s	> 12 m/s
Poussières totales.....	200	100	30
Acide chlorhydrique (HCl).....	250	100	50
Composés organiques exprimés en carbone total.....	20	20	20
Métaux lourds : Pb + Cr + Cu + Mn.....	-	5	5
Ni + As.....	-	1	1
Cd + Hg (particulaires et gazeux).....	-	0,2	0,2
Acide fluorhydrique (HF).....	-	4	2
Anhydride sulfureux (SO ₂).....	-	300	300

sévères des gaz brûlés pour s'assurer que les émissions d'organochlorés (dioxines et furannes) sont aussi faibles que possible, alors qu'il n'existe pas, pour le moment, de moyen de contrôle continu de ces émissions.

7. - Métaux lourds et pollution marine

Conventions d'Oslo et de Paris. Convention de Paris sur la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est.

Ces deux conventions travaillent en parallèle pour la connaissance et la prévention des rejets de polluants en mer d'origine tellurique (y compris les installations offshore et les incinérations de déchets, ces dernières étant l'objet de la Convention d'Oslo). Parmi les apports en mer figurent les retombées atmosphériques prises en compte par le groupe de travail ATMOS. Sont visés les 10 métaux lourds, les composés organiques persistants (en particulier les organohalogénés) ainsi que les composés azotés (risques d'eutrophisation dans certaines zones côtières ou mers fermées).

Des conventions semblables concernent la Mer Baltique et la Méditerranée.

Le 22 septembre dernier, les ministres chargés de l'Environnement des pays riverains de l'Atlantique du Nord-Est, de la Suisse et du Luxembourg ainsi que la Commission des Communautés Européennes ont signé le texte d'une nouvelle convention de Paris sur la protection du milieu marin dans l'Atlantique du Nord-Est.

Cette convention, destinée à remplacer à terme la convention d'Oslo pour la prévention de la pollution marine par les opérations d'immersion et la convention de Paris pour la prévention de la pollution marine d'origine tellurique, instaure en particulier (art. 13) une procédure de « Décisions » à caractère juridiquement contraignant.

L'obligation ainsi faite aux parties contractantes ayant voté le texte d'une décision d'introduire les dispositions prévues par celle-ci dans leur législation nationale confère à cette nouvelle convention un caractère coercitif qui était absent des conventions d'Oslo et de Paris dont les décisions ne constituaient qu'un simple engagement moral des États.

Tableau VIII.
Proposition de directive concernant l'incinération des déchets dangereux.
Directive proposal on hazardous waste incineration.

Article 8																										
Les États membres veillent au respect des dispositions suivantes.																										
<p>1) Les installations d'incinération sont conçues, équipées et exploitées de manière qu'au moins les limites d'émission suivantes ne soient pas dépassées dans les gaz de combustion :</p> <p>a) <i>moyennes journalières</i></p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td>(1) poussières totales</td> <td style="text-align: right;">5 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(2) substances organiques gazeuses ou sous forme de vapeur, exprimées en carbone organique total</td> <td style="text-align: right;">5 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(3) chlorure d'hydrogène (HCl)</td> <td style="text-align: right;">5 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(4) fluorure d'hydrogène (HF)</td> <td style="text-align: right;">1 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(5) dioxyde de soufre (SO₂)</td> <td style="text-align: right;">25 mg/m³</td> </tr> </table> <p>b) <i>moyennes demi-horaires</i></p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td>(1) poussières totales</td> <td style="text-align: right;">10 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(2) substances organiques gazeuses ou sous forme de vapeur, exprimées en carbone organique total</td> <td style="text-align: right;">10 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(3) chlorure d'hydrogène (HCl)</td> <td style="text-align: right;">10 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(4) fluorure d'hydrogène (HF)</td> <td style="text-align: right;">2 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>(5) dioxyde de soufre (SO₂)</td> <td style="text-align: right;">50 mg/m³</td> </tr> </table> <p>c) <i>toutes les moyennes mesurées sur une période d'échantillonnage d'une demi-heure au minimum et de quatre heures au maximum</i></p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td>(1) cadmium et ses composés exprimés en cadmium (Cd)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>(2) thallium et ses composés exprimés en thallium (Tl)</td> <td style="text-align: right;">total 0,05 mg/m³</td> </tr> </table>	(1) poussières totales	5 mg/m ³	(2) substances organiques gazeuses ou sous forme de vapeur, exprimées en carbone organique total	5 mg/m ³	(3) chlorure d'hydrogène (HCl)	5 mg/m ³	(4) fluorure d'hydrogène (HF)	1 mg/m ³	(5) dioxyde de soufre (SO ₂)	25 mg/m ³	(1) poussières totales	10 mg/m ³	(2) substances organiques gazeuses ou sous forme de vapeur, exprimées en carbone organique total	10 mg/m ³	(3) chlorure d'hydrogène (HCl)	10 mg/m ³	(4) fluorure d'hydrogène (HF)	2 mg/m ³	(5) dioxyde de soufre (SO ₂)	50 mg/m ³	(1) cadmium et ses composés exprimés en cadmium (Cd)		(2) thallium et ses composés exprimés en thallium (Tl)	total 0,05 mg/m ³	<p>(3) mercure et ses composés exprimés en mercure (Hg) 0,05 mg/m³</p> <p>(4) antimoine et ses composés exprimés en antimoine (OPb)</p> <p>(5) arsenic et ses composés exprimés en arsenic (As)</p> <p>(6) plomb et ses composés exprimés en plomb (Pb)</p> <p>(7) chrome et ses composés exprimés en chrome (Cr)</p> <p>(8) cobalt et ses composés exprimés en cobalt (Co) total 0,5 mg/m³</p> <p>(9) cuivre et ses composés exprimés en cuivre (Cu)</p> <p>(10) manganèse et ses composés exprimés en manganèse (Mn)</p> <p>(11) nickel et ses composés exprimés en nickel (Ni)</p> <p>(12) vanadium et ses composés exprimés en vanadium (V)</p> <p>(13) étain et ses composés exprimés en étain (Sn)</p> <p style="text-align: center;">Ces valeurs moyennes s'appliquent également aux émissions gazeuses ou sous forme de vapeur de métaux lourds, ainsi que de leurs composés.</p>	
(1) poussières totales	5 mg/m ³																									
(2) substances organiques gazeuses ou sous forme de vapeur, exprimées en carbone organique total	5 mg/m ³																									
(3) chlorure d'hydrogène (HCl)	5 mg/m ³																									
(4) fluorure d'hydrogène (HF)	1 mg/m ³																									
(5) dioxyde de soufre (SO ₂)	25 mg/m ³																									
(1) poussières totales	10 mg/m ³																									
(2) substances organiques gazeuses ou sous forme de vapeur, exprimées en carbone organique total	10 mg/m ³																									
(3) chlorure d'hydrogène (HCl)	10 mg/m ³																									
(4) fluorure d'hydrogène (HF)	2 mg/m ³																									
(5) dioxyde de soufre (SO ₂)	50 mg/m ³																									
(1) cadmium et ses composés exprimés en cadmium (Cd)																										
(2) thallium et ses composés exprimés en thallium (Tl)	total 0,05 mg/m ³																									

Un groupe de travail, ATMOS, s'est réuni le 11 novembre 1992 pour estimer les retombées atmosphériques en mer.

Parmi les instruments nécessaires à cette étude, figure un inventaire existant des émissions, bientôt remplacé par un nouveau plus perfectionné. Dans ce but, une procédure et un calendrier ont été établis par ATMOS 91 en vue d'un manuel de facteurs d'émission et une cartographie des sources d'émission. Ce travail aboutira à un nouvel inventaire des émissions concernées par la convention.

Parmi les autres instruments figurent :

- 1) des modèles à élaborer de transports à distance des polluants et de dépôts en mer ;
- 2) des stations de mesure de retombées sur les côtes européennes (Brest pour la France).

8. - Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance (Genève 1979)

Cette convention, par son programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme), étudie les émissions et retombées de polluants sur tout le territoire européen. EMEP

établit des inventaires d'émission annuels pour SO₂, NO_x, COV et va, dans une prochaine phase, s'intéresser aux métaux lourds et aux composés organiques persistants. Chaque pays participant devra évaluer ses émissions nationales des principaux métaux lourds et répartir les sources selon des carrés de 150 sur 150 km de côté (il est question d'une grille de 50 sur 50 km comme pour les autres polluants étudiés dans le cadre EMEP).

Cette localisation des émissions est indispensable pour modéliser les transports et les retombées des polluants.

Tous ces travaux devraient, en 1994, aboutir à l'élaboration d'un protocole à la convention de Genève en vue de limiter les émissions de métaux lourds et de composés organiques persistants. Ce protocole ferait suite à ceux sur les composés soufrés (1985), sur les oxydes d'azote (1988) et sur les composés organiques volatils (1991).

9. - Communauté Européenne

Les émissions de métaux lourds préoccupent la Direction Générale XI de la Commission. Elle

n'a pu, faute de temps, entreprendre un travail sur ce sujet mais elle suit de très près les travaux dans le cadre de la convention de Paris et de la convention de Genève. Le moment venu, une méthodologie rigoureuse pour l'évaluation des émissions de métaux lourds sera établie par le cadre CORINAIR, partie du programme CORINE relatif aux émissions dans l'atmosphère.

10. – Enfin le CITEPA et l'IFE ont fait paraître un « guide des listes de substances dangereuses publiées au niveau international » [13] où figurent les métaux lourds.

Bibliographie

- [1] NRIAGU Jerome O. and PACYNA Jozef M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, vol. 333, 12 May 1988.
- [2] NRIAGU Jerome O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, vol. 338, 2 March 1989.
- [3] SMITH Irene M. Trace elements from coal combustion : emissions, EACR/01, June 1987, IEA Coal Research, London (UK).
- [4a] OLIER J. PH., ALLARY A., MILHAU A., SEMINEL M. La prévention de la pollution atmosphérique produite par l'incinération des ordures ménagères, TSM, l'eau, septembre 1989.
- b) Voir aussi : Arrêté du 25 janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains, JO du 8 mars 1991, p. 3330 (tableau des valeurs-limites d'émission de Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Cd, Hg). (Voir aussi les directives européennes 89/369 et 89/429 des 8 et 20 juin 1989).
- [5] PACYNA J. M. Trace element emissions from anthropogenic sources in Europe NILU Report 10/82, the Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, Norway.
- [6] NRIAGU Jérôme O., DAVIDSON Cliff. I. Editors, Toxic metals in the atmosphere, Wiley series in « Advances in Environmental Science and Technology ».
- [7] KAUPPINEN E. J., PAKKANEN T. A. Coal combustion aerosols : a field study *Environmental Science and Technology*, vol. 24, n° 12, December 1990.
- [8] Agence Nationale pour la récupération et l'Élimination des déchets (les transformeurs) et INSA de Lyon (P. ROUSSEAU), Les métaux lourds dans les ordures ménagères : origines, formes chimiques, teneurs, décembre 1988.
- [9] BOUCHEREAU J. M. (IFE). Estimation des émissions atmosphériques des métaux lourds en France pour le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc, CITEPA et Ministère de l'Environnement, 1992.
- [10] 7^e Conférence internationale sur les métaux lourds dans l'Environnement, Genève 12-15 septembre 1989, CEP Consultants Ltd, Edinburgh, ouvrage 1989.
- [11] de REYDELLET Aymon. Les émissions de cadmium dans l'atmosphère en France CITEPA-IFE, participation financière du Ministère de l'Environnement, septembre 1986.
- [12] de REYDELLET Aymon. Les émissions de mercure dans l'atmosphère en France CITEPA-IFE, participation financière du Secrétariat d'État à l'Environnement, janvier 1989.
- [13] Guide des listes de substances dangereuses publiées au niveau international – Étude IFE-CITEPA. Contrat n° 6203, chapitre « Prévention de la pollution atmosphérique ».
- [14] PACYNA J. M. and MUNCH Jorg. European inventory of trace metal emissions to the atmosphere – Heavy metals in the Environment, International Conference, Geneva, September 1989.
- [15] Office Fédéral de l'Environnement, des Forêts et des Paysages, n° 2/92.