

Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne

Contribution of main metallic and metalloidal sources to suspended particulate matter in Paris area

par Alain PERSON, Françoise PETIT-COVIAUX, Yvon LE MOULLEC et Bernard FESTY (*)

RÉSUMÉ

Un bilan relatif à la surveillance du niveau de contamination dans l'air de l'agglomération parisienne par les métaux et métalloïdes est présenté. Les mesures concernent les métaux associés aux particules totales en suspension prélevées dans Paris et en proche banlieue. Une quinzaine d'éléments ont été quantifiés depuis 1976. Les niveaux de contamination, très homogènes dans les différents sites de surveillance de la pollution urbaine de fond, ont décliné sensiblement pour la majorité des indicateurs des sources d'origine anthropique. Les gains les plus élevés, d'un facteur 2 à 3, sont constatés pour les éléments issus des sources fixes, alors que la concentration pondérale des particules totales en suspension n'a été réduite dans le même temps que de 30 %.

Une nouvelle approche a été initiée dans le sud de Paris, au cours de l'année 1992. L'accent est mis sur les particules inspirables. L'objectif est d'apprécier, à terme, les contributions respectives des sources naturelles et anthropiques à la pollution particulaire, en considérant les éléments métalliques comme traceurs potentiels de sources. L'interprétation fragmentaire des premiers résultats issus de prélèvements de 24 heures, réalisés en périodes hivernale et estivale, illustre la diversité des sources. L'incidence d'émetteurs proches comme l'incinération des ordures ménagères est difficilement décelable.

ABSTRACT

A statement related to the survey of the atmospheric metallic contaminant levels in Paris area is described. About 15 elements associated with total suspended particles have been quantified since 1976. 7 days-sampling have been carried out in 5 sites (3 in Paris and 2 in immediate suburb). The contamination levels are very similar in the different sites. Noticeable decreases are observed for main indicators of human sources since 1976 although mass concentrations of total suspended particles were only reduced slightly in the same time (30 %). In particular, the concentrations of stationary combustion sources (fuel and coal) tracers are 2-3 times lower as those measured 15 years ago.

A new study focused on inhalable particles has been undertaken in 1992. The objective is to assess the contribution of the main natural and human sources to the inhalable suspended particulate matter. The basic idea is to use further receptor models which require the determination of inorganic species, mainly metals associated to particles.

24 hour-sampling were carried out in the south of Paris in winter and summer periods. The first results suggest very various origins of the metallic contaminants. Despite the immediate vicinity of local sources, impact of refuse incinerator emissions is difficult to point up for potentially relevant tracers like cadmium and zinc.

1. - Introduction

En complément de sa participation au réseau de surveillance de la qualité de l'air en région Ile-de-France (AIRPARIF), le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) exerce une activité de mesure des contaminants métalliques dans plusieurs sites de l'agglomération parisienne.

Ces mesures ont été pratiquées depuis 1969 sur des sites de surveillance de la pollution urbaine de fond, pour un nombre limité d'indicateurs dont le plomb. Elles ont été amplifiées dès la fin des années 70, par celles plus ou moins systématiques d'une quinzaine d'éléments associés aux particules atmosphériques [1]. Cette surveillance se justifie à plusieurs niveaux :

– au plan toxicologique, indépendamment du plomb, il est utile de rappeler que dans le cadre de l'évaluation de l'exposition totale à la contamination par les métaux lourds, la part afférente à la pollution atmosphérique urbaine n'est pas à négliger pour des éléments tels que le nickel, le

(*) Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris.

cadmium, le vanadium, le mercure..., justifiant les recommandations établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), pour les éléments précités ;

– la mesure des concentrations des éléments métalliques est une aide à l'identification des particules atmosphériques d'origines très diverses, qu'elles soient naturelles (érosion des sols, apports marins...) ou anthropiques (combustion des fiouls et des charbons, incinération des ordures ménagères, circulation automobile, procédés industriels spécifiques). Les particules en suspension représentent avec les oxydes d'azote et les hydrocarbures volatils une des formes de pollution majeure qui n'a pas évolué favorablement au cours de la dernière décennie dans l'agglomération parisienne ;

– il s'agit par ailleurs d'un thème d'actualité, si l'on considère que l'incinération des ordures ménagères est une source potentielle conséquente et que des efforts importants sont programmés pour mettre en conformité les rejets des principaux émetteurs situés en région parisienne avec les nouvelles réglementations européennes et françaises.

Dans une première étape, nous présenterons une évolution chronologique établie pour les quinze dernières années. Les mesures concernent les métaux associés aux particules totales en suspension prélevées dans Paris et en proche banlieue.

Dans un second temps, nous exposerons les premiers résultats d'une étude initiée sur le site du LIHVP, au cours de l'année 1992. L'objectif est d'apprécier, à terme, les contributions respectives des sources naturelles et anthropiques à la pollution particulaire. L'accent est mis sur les particules inspirables qui sont les plus représentatives au plan sanitaire.

2. – Méthodologie

2.1. Sites de prélèvements

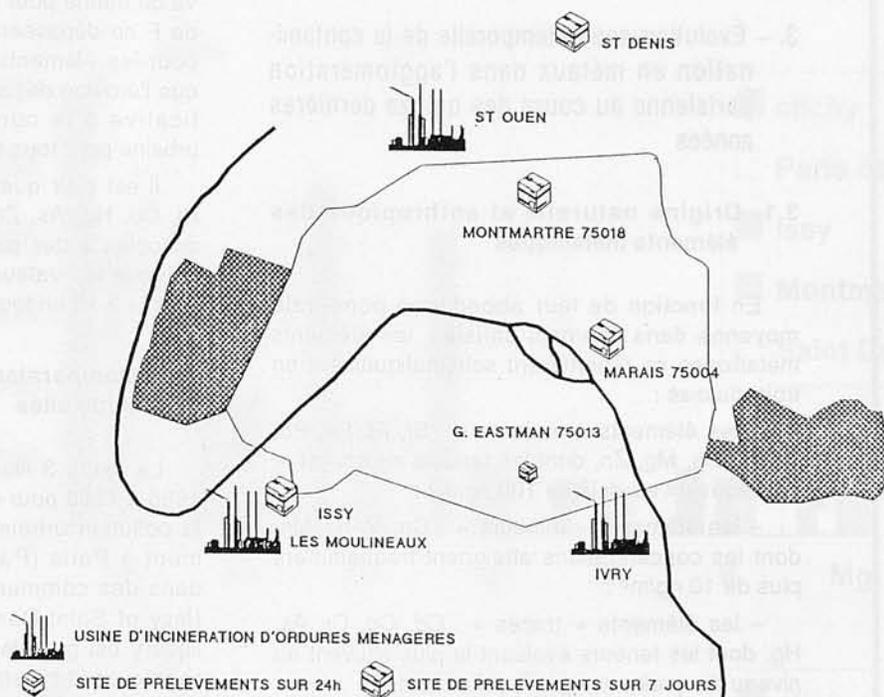
Les sites présentés sur la figure 1 sont situés dans Paris ou dans les communes limitrophes de la capitale. Leurs environnements sont plus ou moins contrastés selon la proximité des sources de pollution. Le contenu du tableau 1 détaille la localisation et les caractéristiques des sites.

Dans Paris, Montmartre et Paris-Centre sont plutôt influencés par la circulation automobile. Le site George Eastman est à moins de 2 km de l'usine d'incinération d'ordures ménagères d'Ivry-sur-Seine et à 4 km de la centrale thermique de Vitry-sur-Seine. À proximité de Paris, les postes d'Issy-les-Moulineaux et de Saint-Denis sont dans des zones influencées en principe par des émissions du secteur industriel, en particulier, ils sont proches des usines d'incinération d'Issy-les-Moulineaux et de Saint-Ouen. Tous ces sites sont

Figure 1.
Sites de prélèvements des métaux et métalloïdes.
Sampling sites of metallic and metalloid elements.

nom	adresse	altitude (m)	type d'environnement	durée des prélèvements	période des mesures
Paris-centre	rue des Hospitalières Saint Gervais 75004 Paris	12	urbain	7 jours	1976-1989
Montmartre	rue F. Flocon 75018 Paris	15	urbain	7 jours	1976-1978 1986-1988
Saint Denis	rue de la Légion d'Honneur 93200 Saint Denis	12	urbain industriel	7 jours	1976-1978 1986-1988
Issy	rue J. Ferry 92130 Issy les Moulineaux	5	urbain industriel	7 jours	1976-1978 1986-1988
Clichy	place Clichy 75018 Paris	1	proximité source automobile	7 jours	1976-1978 1986-1988
George Eastman	rue George Eastman 75013 Paris	12	urbain	24 heures	1992

Tableau I.
Localisation et caractéristiques des sites de prélèvement.
Location and characteristics of sampling sites.



des sites de surveillance de la pollution urbaine de fond. L'air est échantillonné à une hauteur comprise entre 3 et 15 mètres au-dessus du sol.

À la place Clichy, les prélèvements sont réalisés à proximité immédiate de la circulation automobile, au niveau du trottoir, en retrait de 3 mètres par rapport au carrefour.

2.2. Conditions de prélèvements et d'analyses

Prélèvements

De 1976 à 1989, la surveillance porte sur les particules totales en suspension. Les débits et durées de prélèvement sont respectivement de 1,5 m³/h et de 7 jours. Les mesures sont effectuées à fréquence hebdomadaire. Au centre de Paris, elles couvrent la période complète de 1976 à 1989. Sur les autres sites, les mesures interrompues en 1978 ont été reprises de 1986 à 1988.

En 1992, sur le site George Eastman, les mesures ont été entreprises quotidiennement, au cours de deux campagnes hivernale et estivale :

- du 25 janvier au 31 mars ;
- du 1^{er} juin et 29 juillet.

Les durées de prélèvement sont réduites à 24 heures. Les particules sont prélevées à un débit de 1,5 m³/h. Le dispositif d'échantillonnage est équipé d'une tête de prélèvement assurant la sélection des particules dont le diamètre aérodynamique médian est inférieur à 13 µm (appa-

reil PPA 60 commercialisé par la société Environnement SA).

Dans tous les cas, les particules sont collectées par filtration à travers une membrane en nitrate de cellulose Sartorius SM 11305 de porosité 0,65 µm et de diamètre égal à 0,47 mm.

Analyses

Généralement, les filtres sont soumis à une étape de minéralisation par 2 ml d'acide nitrique pur (HNO₃), en bombe téflon, pendant 2 heures à 80 °C. L'analyse périodique du silicium et de l'aluminium, en grande partie sous forme d'aluminosilicates (argiles), exige l'ajout d'acide fluorhydrique dans le milieu de minéralisation (mélange HF-HNO₃ 10-90 %).

Après dilution, les minéralisats sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les conditions varient selon la quantité d'élément récupérée sur le filtre. Pour des prélèvements de 24 heures :

- les analyses en flamme sont réservées pour le dosage d'éléments majeurs. Calcium (Ca), fer (Fe), magnésium (Mg), potassium (K), sodium (Na), zinc (Zn) sont déterminés en flamme air-acétylène. Le silicium (Si) est analysé en flamme protoxyde d'azote-acétylène ;

- excepté le mercure (Hg) dosé par la technique de la vapeur froide, les autres éléments sont analysés par atomisation électrothermique : aluminium (Al), arsenic (As), cadmium (Cd),

cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), manganèse (Mn), nickel (Ni), plomb (Pb), vanadium (V).

3. - Évolution spatio-temporelle de la contamination en métaux dans l'agglomération parisienne au cours des quinze dernières années

3.1. Origine naturelle et anthropique des éléments métalliques

En fonction de leur abondance pondérale moyenne dans l'aérosol parisien, les éléments métalliques se répartissent schématiquement en trois classes :

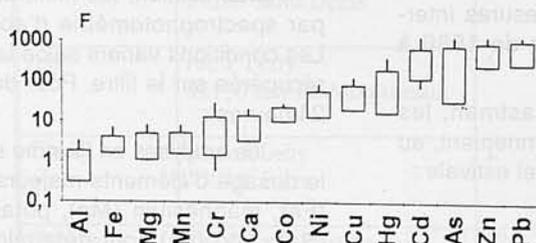
- les éléments « majeurs » : Si, Al, Fe, Pb, Na, K, Ca, Mg, Zn, dont les teneurs se situent le plus souvent au-delà de 100 ng/m³ ;

- les éléments « mineurs » : Cu, V, Ni, Mn, dont les concentrations atteignent fréquemment plus de 10 ng/m³ ;

- les éléments « traces » : Cd, Co, Cr, As, Hg, dont les teneurs évoluent le plus souvent au niveau de quelques ng/m³, voire moins.

La composante d'origine naturelle, sans exclure des apports marins limités à Na et Mg, est surtout attribuable à l'érosion des sols. Elle n'est pas à négliger pour plusieurs éléments majeurs si on étudie les facteurs d'enrichissement des particules totales en suspension par rapport à la croûte terrestre [2]. Par référence au silicium, d'origine principalement tellurique, les facteurs $F = (X/Si)_{part} / (X/Si)_{sol}$ ont été calculés pour quatorze éléments, à partir de mesures effectuées au centre de Paris, de janvier à juin 1986 (figure 2).

Figure 2.
Facteurs d'enrichissement tellurique
(par référence au silicium).
Crustal enrichment factors.



Particules totales en suspension prélevées au centre de Paris (h : 12 m) janvier à juin 1986.

Les particules totales en suspension sont, en moyenne, peu enrichies pour Al, et dans une moindre mesure pour Fe, Mg, Ca, Mn et Cr. Il en va de même pour Na et K. Les valeurs médianes de F ne dépassent pas en effet quelques unités pour les éléments précités, ce qui sous entend que l'érosion des sols participe d'une façon significative à la contamination atmosphérique urbaine pour tous ces éléments.

Il est clair que les autres contaminants (Co, Ni, Cd, Hg, As, Zn, Pb, ...) sont essentiellement associés à des particules d'origine anthropique puisque les valeurs minimales de F sont supérieures à 10 en toutes circonstances.

3. 2. Comparaison des teneurs entre différents sites

La figure 3 illustre les teneurs moyennes de 1986 à 1988 pour quatre sites de surveillance de la pollution urbaine de fond, situés respectivement à Paris (Paris-centre et Montmartre) et dans des communes limitrophes de la capitale (Issy et Saint-Denis). La contamination métallique y est globalement homogène, elle se différencie assez nettement de celle observée à proximité immédiate de la circulation automobile (place Clichy).

Concernant les postes de surveillance de la pollution urbaine de fond, la contamination en métaux est un peu plus faible au centre de Paris que sur les autres sites, où elle varie très peu. Les écarts varient entre 22 % (Ni) et 42 % (Fe), selon les éléments considérés (Fe, Pb, Zn, Ni, Mn, Mg).

Cd et Hg font exception à la règle, car l'exposition est maximale au centre de Paris (Cd : 5,3 ng/m³-Hg : 3,4 ng/m³) ; les valeurs les plus faibles sont notées à Issy (Cd : 3,9 ng/m³) et à Saint Denis (Hg : 1,7 ng/m³) malgré la proximité des usines d'incinération.

Saint-Denis présente les teneurs maximales pour As (2,6 ng/m³) alors que les concentrations les plus élevées de Cr sont observées à Issy (3,9 ng/m³).

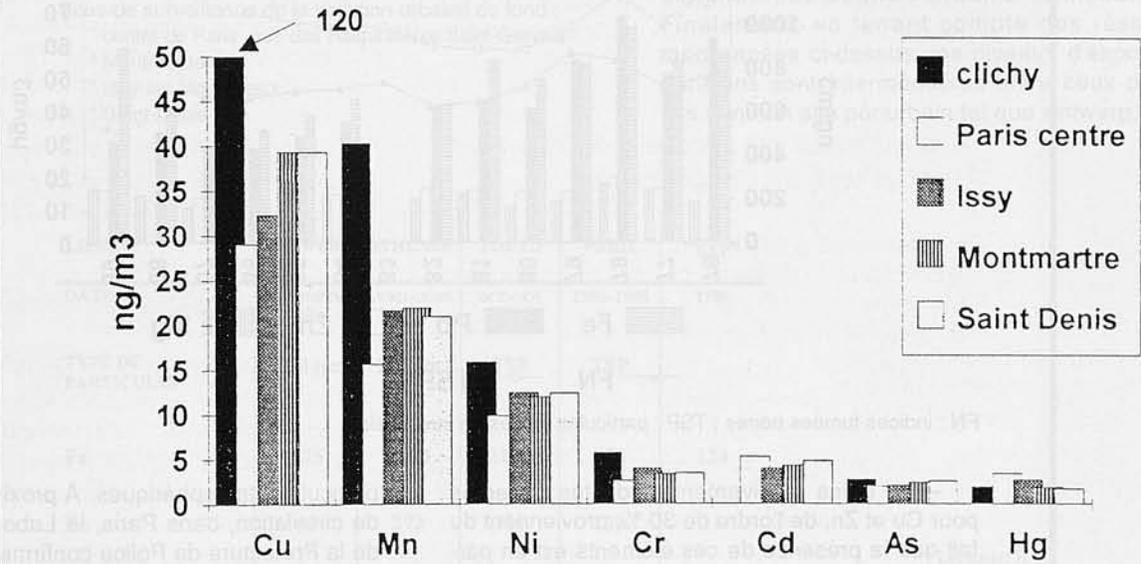
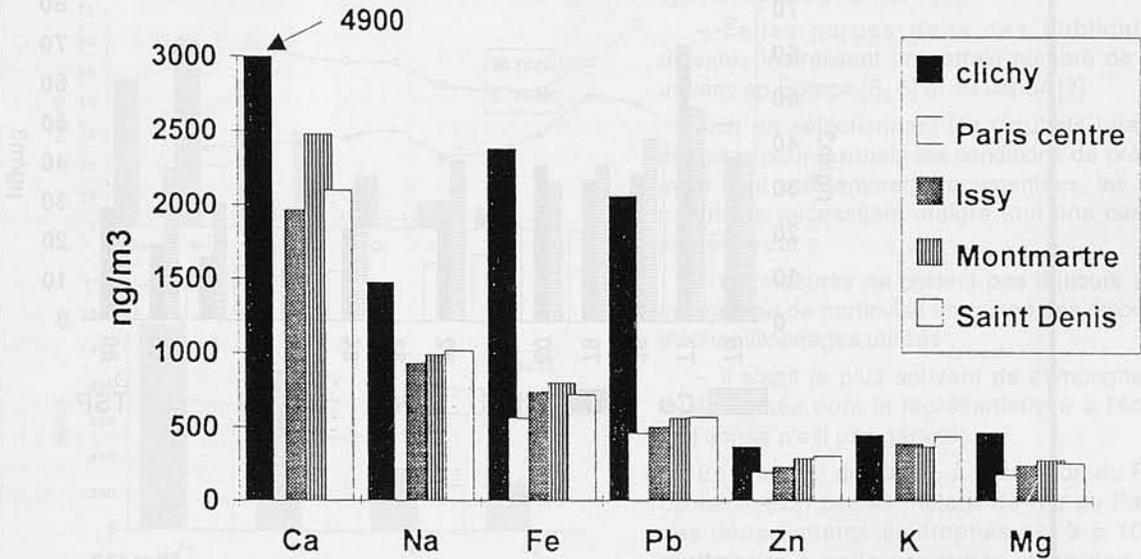
À proximité immédiate du trafic automobile, la contamination due à certains métaux est sensiblement plus élevée. Les raisons sont diverses : gaz d'échappement, corrosion et abrasion des pièces mécaniques, dégradation de la chaussée, remise en suspension des particules sédimentées.

Au cours de la période étudiée (1986-1988), hormis le plomb issu des gaz d'échappement et détecté à des niveaux quatre fois supérieurs à ceux mesurés sur les autres points de prélèvement, on remarque surtout :

- un accroissement sensible de la contamination en Ca, Mg, Na, Mn, expliqué probablement par la remise en suspension de particules

Figure 3.

Teneurs en métaux observées sur différents sites en région parisienne : 1986-1988.
 Metals concentrations measured from 1986 to 1988 in sites located in Paris and suburb.



d'origine tellurique ou issues de l'érosion des chaussées et de bâtiments ;

– une augmentation conséquente des teneurs en Cu, de l'ordre de 300 % et plus modeste pour Zn (50 %).

A contrario, il n'apparaît pas d'apports significatifs pour Cr et Cd.

3.3. Évolution chronologique au centre de Paris

La figure 4 illustre l'évolution annuelle des teneurs en métaux suivies de façon systématique, de 1976 à 1989, au centre de Paris. De 1976 à 1987, la décroissance des concentrations

atmosphériques pour la majorité des métaux est plus prononcée que celles se rapportant à l'indice fumées noires (FN) et à la concentration pondérale des particules totales en suspension.

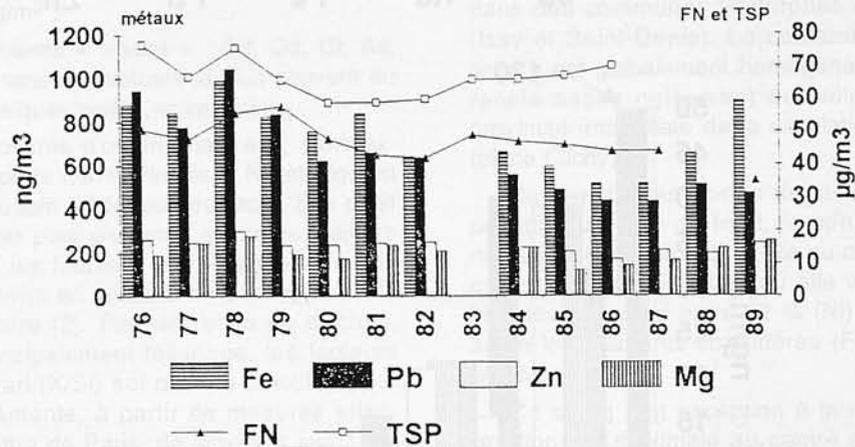
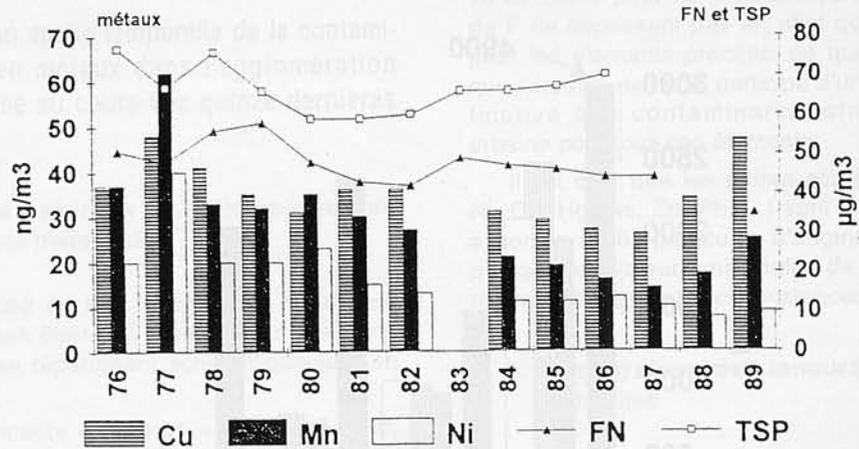
Cette évolution est en fait plus ou moins marquée selon l'origine des éléments :

– pour Mg, attribuable en grande partie aux sources naturelles, les teneurs ont diminué faiblement, de l'ordre de 25 % ;

– en comparaison, Fe, Mn et Cr, dont l'origine mixte a été évoquée précédemment, ont vu leur concentration diminuer notablement, d'un facteur 2 à 3. Ceci semble indiquer que la composante anthropique pour ces éléments était loin d'être négligeable, il y a une quinzaine d'années ;

Figure 4.

Évolution des teneurs en métaux de 1976 à 1989 au centre de Paris.
Evolution of metals concentrations from 1976 to 1988 in the centre of Paris.



FN : indices fumées noires ; TSP : particules totales en suspension.

– les gains relativement modestes observés pour Cu et Zn, de l'ordre de 30 %, proviennent du fait que la présence de ces éléments est en partie conditionnée par la circulation automobile en augmentation notable au cours de la dernière décennie.

3.4. Évolution comparée des teneurs moyennes sur l'ensemble des sites de 1976 à 1988

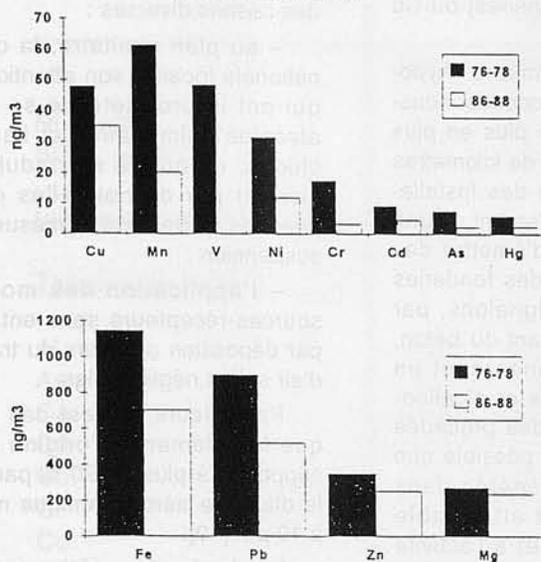
La figure 5 illustre les teneurs moyennes en métaux pour les quatre sites de surveillance de la pollution urbaine de fond. Les valeurs moyennes de 1986 à 1988 sont comparées à dix ans d'intervalle, à celles obtenues de 1976 à 1978. Les tendances précédemment décrites pour le centre de Paris se manifestent aussi à l'échelle des autres sites. Des gains substantiels sont en apparence observés pour des éléments tels que Hg, Cd, Cr, As présents à l'état de traces sur les

particules atmosphériques. A proximité des voies de circulation, dans Paris, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police confirme une évolution favorable des teneurs en Cr et en Cd [3]. Néanmoins, nous resterons très prudents sur la validité exacte des données les plus anciennes ; il s'agit en effet d'éléments traces pour lesquels les techniques instrumentales n'étaient pas aussi fiables que celles utilisées actuellement ; en particulier il n'est pas impossible que les teneurs observées il y a quinze ans aient été artificiellement augmentées en raison de valeurs trop proches des seuils de détection analytiques insuffisamment performants.

3.5. Comparaison des niveaux à ceux observés dans les métropoles étrangères

Dans le tableau II, les teneurs moyennes de 1986 à 1988 pour l'ensemble des sites parisiens de pollution urbaine de fond sont comparées à :

Figure 5.
Évolution moyenne des teneurs en métaux
de 1976 à 1988 sur quatre sites de la région parisienne.
Evolution of mean concentrations of metals from 1976 to 1988
in four sites of Paris area.



Sites de surveillance de la pollution urbaine de fond :

- * centre de Paris - rue des Hospitalières Saint-Gervais
- * Montmartre
- * Issy-les-Moulineaux
- * Saint-Denis

- celles mesurées dans des sites de « référence », en zone rurale, présentant la particularité d'être éloignés des sources de pollution liées à l'activité humaine. Les données relèvent d'une synthèse bibliographique [4].

- celles parues dans des publications récentes intéressant un certain nombre de sites urbains en Europe [5, 6] et au Japon [7].

Tout en sélectionnant les résultats relatifs à des sites pour lesquels les conditions de prélèvement sont suffisamment documentées, les interprétations nécessitent malgré tout une certaine prudence car :

- les mesures ne portent pas toujours sur le même type de particules en raison des dispositifs d'échantillonnages utilisés ;

- il s'agit le plus souvent de campagnes de durée limitée dont la représentativité à l'échelle de l'année n'est pas garantie.

En tout état de cause, à l'exclusion du Pb, la contamination par les métaux de l'air de Paris et des départements limitrophes est 3 à 10 fois supérieure à celle constatée dans des sites éloignés des centres urbains et industriels. Finalement, en tenant compte des réserves mentionnées ci-dessus, les niveaux d'exposition parisiens sont intermédiaires entre ceux observés dans un site périurbain tel que Antwerp, situé

LIEU	ANTWERP	ATHENES	TOKYO	PARIS	"REF"
DATE	JANV-FEV 1987	AVRIL-JUN 1986	OCT-NOV 1986	1986-1988	1986
TYPE DE PARTICULES	< 30 µm	2,5 µm	TSP	TSP	
Fe	275	1100	2200	750	124
Zn	64	273	370	220	11
Mn	11	21	100	20	3,3
Cu	13	50	3100	35	9,5
Pb	74	699	170	500	13
Ni	5,8	11,8	10	10	0,9
Cd		220	3,1	5	0,5
Cr	0,6		15	3	1,3
As	15		4,1	2	

Tableau II.

Teneurs (ng/m³) en métaux et métalloïdes sur différents sites.
Concentrations of metallic and metalloid elements in different sites of the World.

« REF » : sites éloignés des centres urbains ou industriels
TSP : particules totales en suspension.

à 30 km au nord de Bruxelles et ceux déterminés dans le centre de grandes métropoles comme Athènes ou Tokyo qui présentent, a priori, la particularité d'être influencées par des sources industrielles importantes en Cd (Athènes) ou Cu (Tokyo).

À Paris, on peut finalement admettre l'hypothèse que les sources liées aux procédés industriels ont dorénavant un impact de plus en plus limité. Dans un rayon d'une dizaine de kilomètres autour de la capitale, les Services des Installations classées ne recensent actuellement qu'une dizaine d'industries susceptibles d'émettre des métaux. Ce sont essentiellement des fonderies de plomb, de fonte et d'acier. Signalons, par ailleurs, plusieurs sociétés fabriquant du béton, dont les effets potentiels ne concernent en principe que les éléments alcalins et alcalino-terreux. En définitive, l'influence des procédés industriels apparaît mineure. Il est possible que l'essentiel des métaux lourds générés dans l'agglomération parisienne soit attribuable en grande partie au trafic urbain et à l'activité des sources fixes de caractère non industriel (combustion des fiouls et charbons pour les besoins en chauffage et incinération des déchets).

4. Contribution des principales sources potentielles sur le site George Eastman

Récemment, le LHVP a élaboré une nouvelle approche où la détermination des métaux s'effectue dans un cadre plus ambitieux que celui correspondant au bilan qui vient d'être présenté.

Partant du fait que la contamination particulaire en région parisienne n'a pas évolué très favorablement au cours de la dernière décennie, nous avons jugé utile, en concertation avec l'association AIRPARIF, de caractériser les contributions des grandes sources potentielles d'origine anthropique et de dégager la responsabilité des sources d'origine naturelle.

À l'instar de nombreuses études réalisées pour l'essentiel aux USA [8] et au Japon [7], l'idée est, à terme, d'appliquer des modèles d'analyses sources-récepteurs en vue de préciser les contributions respectives des principales sources de particules. Les outils [9] habituellement utilisés (balance chimique des masses, modèles statistiques d'analyses multivariées) ont comme point commun le principe de la conservation de l'information de la source au récepteur.

Ceci se traduit par le fait que la composition élémentaire dans l'environnement est une combinaison linéaire des profils sources contribuant à la présence des aérosols aux sites étudiés.

À cet effet, les éléments métalliques sont de bons discriminateurs de sources, la signature des différentes sources justifiant généralement la

prise en compte d'une quinzaine d'éléments chimiques.

Sur un plan méthodologique, l'accent porte dorénavant sur les particules inspirables, pour des raisons diverses :

- au plan sanitaire, la communauté internationale focalise son attention sur les particules qui ont la propriété de se déposer dans les alvéoles pulmonaires et l'arbre trachéo-bronchique, ce qui va se traduire certainement à l'avenir par de nouvelles dispositions européennes intéressant la mesure des particules en suspension ;

- l'application des modèles d'analyses sources-récepteurs sous entend que les pertes par déposition au cours du transfert des masses d'air soient négligeables.

Par ailleurs, il n'est pas inutile de rappeler que les éléments d'origine anthropiques sont supportés à plus de 90 % par les particules dont le diamètre aérodynamique médian est inférieur à 10 μm [10].

La durée de prélèvement est réduite à 24 heures, sur une base de temps plus conforme à celle des événements météorologiques, l'objectif étant de mieux préciser l'impact de grands émetteurs locaux (combustions des fiouls et des charbons, incinération d'ordures ménagères).

Une interprétation fragmentaire des premières données accumulées sur le site George Eastman au cours de l'année 1992 est proposée dans la suite de cet article.

4.1. Évolution saisonnière observée en 1992

Le tableau III regroupe les teneurs moyennes en particules et en métaux assorties des écarts types au cours des deux périodes de mesures réalisées d'une part de janvier à mars, d'autre part en juin et juillet. La concentration des particules inspirables en suspension est environ 60 % plus forte pendant l'hiver ce qui est imputable à deux phénomènes :

- des conditions en moyenne plus défavorables en hiver à la dispersion des polluants atmosphériques ;

- l'impact des sources fixes de combustion qui participent directement ou non à la production d'énergie thermique pour le chauffage domestique.

À titre indicatif, les teneurs en SO_2 et en NO_x augmentent de plus d'un facteur 2 pendant la phase hivernale ;

- corrélativement, les concentrations des éléments métalliques s'accroissent au cours de l'hiver. L'augmentation des niveaux varie selon l'indicateur considéré, dans une plage qui s'étend de 0,3 à 4 fois, ceci traduit donc une composition des particules différente au cours des deux saisons.

Tableau III.
Teneurs observées en périodes hivernale et estivale sur le site George Eastman (75013 Paris).
Winter and summer concentrations in Georges Eastman site (75013 Paris).

	<i>hiver</i>				<i>été</i>			
	moy	méd	s	n	moy	méd	s	n
NOx ppb	77	51	62	58	33	32	13	56
SO2 µg/m3	35	24	30	60	14	15	7	58
teneur en particules µg/m3	51	41	33	63	34	30	12	59
Teneurs (ng/m3)								
Al	498	379	391	55	508	440	354	51
As	2,8	1,5	3,5	59	1,8	1,5	0,6	43
Ca	1770	1340	1091	59	2246	1897	1364	51
Cd	2,2	1,7	1,5	59	1,6	1,4	1,2	49
Co	1,3	1,0	1,1	59	0,3	0,3	0,2	51
Cr	2,5	1,7	2,7	59	2,0	1,9	0,9	49
Cu	31	20	29	59	18	17	8	51
Fe	808	654	550	59	584	580	215	51
Mg	244	203	124	59	161	143	80	51
Mn	22	18	17	58	15	14	8	49
Na	1671	1315	1169	59	1133	1090	574	55
Ni	12,8	9,4	13,4	59	3,4	3,3	1,6	51
Pb	162	106	140	59	74	72	27	51
Zn	188	172	145	57	88	85	31	51
V	19	12	22	17				
fractions massiques (%)								
Al	1,00	0,95	0,48	53	1,65	1,17	1,27	51
As	0,0065	0,0059	0,0031	52	0,0063	0,0057	0,0026	43
Ca	3,8	3,6	1,7	53	6,6	6,3	2,6	51
Cd	0,0047	0,0038	0,0029	53	0,0054	0,0047	0,0042	49
Co	0,0024	0,0022	0,0011	53	0,0009	0,0008	0,0009	51
Cr	0,0049	0,0036	0,0042	53	0,0064	0,0059	0,0022	49
Cu	0,058	0,051	0,027	53	0,058	0,055	0,019	51
Fe	1,6	1,5	0,7	53	1,9	1,8	0,7	51
Mg	0,61	0,46	0,44	53	0,51	0,45	0,23	51
Mn	0,042	0,037	0,020	52	0,046	0,044	0,020	49
Na	4,6	2,9	4,4	53	4,2	3,6	2,9	47
Ni	0,021	0,019	0,015	53	0,009	0,010	0,038	51
Pb	0,32	0,30	0,14	53	0,24	0,24	0,08	51
Zn	0,38	0,32	0,18	51	0,28	0,27	0,08	51
V	0,036	0,030	0,032	17				

moy : moyenne

méd : médiane

s : écart-type

n : nombre de valeurs

Par ailleurs, la composition des particules fluctue sensiblement d'un jour à l'autre, puisque les coefficients de variation relatifs aux fractions massiques évoluent au minimum de 20 à 50 % (Fe, Zn, Pb, Cu) à plus de 80 % (Cd, Co, Cr, Na).

Les deux populations de données, relatives aux campagnes hivernale et estivale, ont été soumises à l'épreuve de tests statistiques (ana-

lyse de variance, tests de student). Les résultats montrent, qu'en fait, l'évolution de la composition des particules n'est réellement significative que pour un nombre limité d'éléments (Ni, Co, Cr, Ca).

Pour les éléments attribuables en théorie aux sources fixes de combustion, on vérifie logiquement un enrichissement des particules pendant

la phase hivernale pour Ni et Co. Les valeurs médianes des fractions massiques pour ces deux éléments augmentent respectivement de 0,010 à 0,019 % et de 0,0008 à 0,0022 % pendant l'hiver. Les teneurs en As sont souvent inférieures au seuil de détection analytique (1,5 ng/m³). Les fréquences de détection de seuil sont nettement supérieures au cours de la période hivernale.

L'enrichissement des particules en Ca et Cr au cours de la période estivale n'a pas pour l'instant d'interprétation satisfaisante.

Les fractions massiques relatives aux autres éléments ne sont pas significativement différentes, aussi bien pour des éléments dont le caractère anthropique est incontestable : Pb, Cu,

Zn, que pour les marqueurs des sources naturelles : Al, Mg, Na. Ceci tendrait à prouver que l'incidence des sources naturelles s'est reproduite de façon équivalente au cours des deux périodes étudiées.

4. 2. Influence présumées de la circulation automobile et des autres sources potentielles

Dans une première approche, nous présentons les résultats des corrélations inter-éléments établies pour les deux populations de données hivernale et estivale (tableau IV). Il faut évidemment être conscient que la portée de cette

Tableau IV.
Matrice de corrélation inter-éléments en périodes hivernale et estivale.
Winter and summer correlation between elements.

PERIODE HIVERNALE																
	Na	Pb	Zn	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	V	Cl
Na	1	-0,21	-0,11	-0,08	-0,20	-0,02	-0,07	-0,09	-0,11	-0,19	-0,19	0,67	-0,09	-0,06	0,08	0,55
Pb		1	0,84	0,58	0,56	0,65	0,62	0,83	0,60	0,90	0,78	0,22	0,72	0,79	0,33	0,12
Zn			1	0,55	0,47	0,73	0,70	0,78	0,68	0,81	0,69	0,44	0,74	0,51	0,58	0,00
Al				1	0,38	0,68	0,50	0,60	0,35	0,59	0,82	0,29	0,58	0,43	0,44	-0,22
As					1	0,67	0,31	0,62	0,60	0,49	0,65	0,07	0,68	0,66	0,33	-0,10
Ca						1	0,48	0,72	0,70	0,69	0,74	0,44	0,84	0,65	0,49	-0,11
Cd							1	0,48	0,44	0,47	0,53	0,3	0,45	0,40	0,47	-0,11
Co								1	0,61	0,86	0,77	0,25	0,8	0,91	0,68	-0,19
Cr									1	0,65	0,47	0,37	0,63	0,56	0,36	-0,09
Cu										1	0,71	0,3	0,71	0,84	0,35	-0,05
Fe											1	0,17	0,82	0,70	0,63	-0,27
Mg												1	0,33	0,23	0,25	0,49
Mn													1	0,76	0,69	-0,23
Ni														1	0,70	-0,12
V															1	-0,19
Cl																1

PERIODE ESTIVALE																
	Na	Pb	Zn	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	V	Cl
Na	1	-0,28	-0,09	-0,21	*	-0,28	-0,26	*	-0,29	-0,32	-0,26	0,04	-0,21	-0,36	*	0,39
Pb		1	0,56	0,37	*	0,30	0,40	*	0,35	0,68	0,56	0,18	0,19	0,58	*	0,21
Zn			1	0,48	*	0,53	0,40	*	0,39	0,59	0,68	0,41	0,61	0,68	*	-0,03
Al				1	*	0,33	0,20	*	0,04	0,39	0,30	0,36	0,30	0,44	*	0,07
As					1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ca						1	0,37	*	0,55	0,15	0,69	0,63	0,48	0,51	*	0,09
Cd							1	*	0,37	0,27	0,21	-0,01	-0,07	0,47	*	-0,15
Co								1	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr									1	0,35	0,76	0,35	0,32	0,47	*	-0,08
Cu										1	0,55	0,15	0,42	0,50	*	-0,18
Fe											1	0,59	0,63	0,69	*	-0,07
Mg												1	0,45	0,42	*	0,50
Mn													1	0,53	*	0,06
Ni														1	*	0,19
V															1	*
Cl																1

* : non déterminé

Nombre de couples selon les éléments : n = 45 à 59 excepté pour As (n = 30) et V (n = 17) en période hivernale.

Pour $\alpha = 0,05$ seuils de signification :

r = 0,45 (si n = 17)

r = 0,35 (si n = 30)

r = 0,28 (si n = 45)

démarche est assez limitée, car en toute rigueur, les teneurs des éléments ne peuvent se corrélérer parfaitement ($R = 1$) que si les contaminants sont émis par une seule source et que la composition des émissions ne varie pas au cours du temps.

La distribution des valeurs, plus étendue en hiver, explique probablement en partie, les coefficients de corrélation globalement plus élevés pour cette période de l'année.

Compte tenu du nombre de couples (à l'exception de As et V, n variant de 45 à 59 selon les éléments), les corrélations sont significatives pour une grande majorité d'éléments ($R = 0,28$ pour $\alpha = 0,05$).

Na et dans une moindre mesure Mg présentent un comportement remarquable car leurs concentrations sont corrélées négativement avec celles de la plupart des autres contaminants. Les bonnes corrélations de ces éléments avec Cl signifient l'apport périodique d'aérosols marins, comme d'autres travaux l'ont déjà montré pour la région parisienne [11].

Les concentrations de Pb, Cu, Zn sont fortement corrélées ($R > 0,8$ en hiver), ce qui semble indiquer une origine en partie commune pour ces éléments. En ce qui concerne Pb, malgré la diminution spectaculaire des émissions des moteurs à essence, la contribution de l'incinération des ordures ménagères reste globalement minoritaire comparée à celle du trafic automobile, tout du moins dans Paris. Ces constatations sont illustrées par la figure 6. Le rapport Pb/toluène qui a diminué d'un facteur 4 depuis septembre 1987 dans les sites de surveillance de la pollution urbaine de fond est, sur le site George Eastman, comparable à celui observé à proximité d'une voie de circulation (Quai des Célestins, 75004

Paris, données du LCPP). Dans l'hypothèse où le toluène est un traceur spécifique de la source automobile (moteurs à essence), le fait que le rapport Pb/toluène ne soit pas supérieur pour un poste de pollution urbaine de fond suggère que la contribution de l'incinération des ordures ménagères est négligeable. Les fortes corrélations entre Cu, Zn et Pb sont à rapprocher des observations déjà relatées précédemment, à proximité immédiate du trafic urbain (place Clichy), où en moyenne les teneurs en Zn et en Cu sont accrues respectivement de 50 et 300 % par rapport à celles mesurées sur les sites de surveillance de la pollution urbaine de fond (1986 à 1988). En agglomération urbaine, il est reconnu que les teneurs en Zn, présent dans les pneumatiques et les huiles moteurs, sont en partie dues à la circulation automobile. La contribution de l'automobile à la contamination atmosphérique en Cu n'est pas parfaitement comprise ; à ce sujet, les données bibliographiques sont assez incohérentes car l'association de Cu aux particules générées par la source automobile n'est pas une hypothèse retenue par tous les auteurs.

En hiver, les teneurs en Co, Ni, V, traceurs de la combustion des fiouls, sont logiquement bien corrélées. Leurs corrélations avec As sont moins nettes. Pour tous ces éléments, on présume d'autres origines car leurs concentrations sont aussi corrélées à celles de contaminants qui ne sont pas réputés pour être émis en quantité notable par les combustions de fioul et de charbon (ex. : Zn, Mn, Fe).

Fe, Al, Mn sont étroitement corrélés entre eux ($R > 0,7$). Hormis Fe qui présente aussi une bonne corrélation avec les traceurs de l'automobile (corrélation Fe/Pb = 0,78), on présume que ces éléments sont essentiellement d'origine naturelle tout en gardant à l'esprit que « l'empreinte » des particules issues de la combustion des charbons correspond à celle relative aux particules d'origine naturelle.

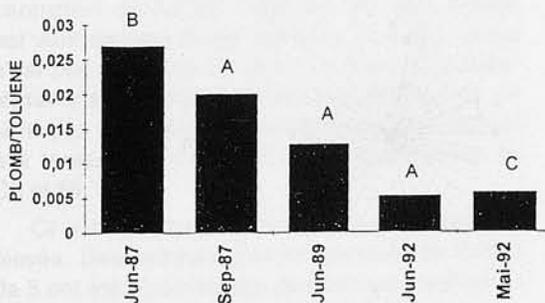
L'examen des matrices de corrélation conduit à quelques remarques complémentaires :

- la bonne corrélation entre Zn et Cd apparaît logique si on admet que ces contaminants sont émis principalement par les usines d'incinération d'ordures ménagères qui constituent les seules grandes sources fixes d'importance dans la région ;

- l'origine mixte du chrome, naturelle et anthropique, est suggérée ; les concentrations atmosphériques sont corrélées avec celles des marqueurs des sources naturelles (corrélation Cr/Al = 0,75 en été) et avec des traceurs des sources anthropiques (corrélation Cr/Zn = 0,68 en hiver).

Figure 6.
Évolution temporelle du rapport plomb/toluène de 1987 à 1992.

Temporal evolution of the ratio lead/toluene from 1987 to 1992.



- A : site de surveillance de la pollution urbaine de fond
 - sept. 87 et juin 1989 : rue des Hospitalières Saint-Gervais, 75004 Paris ;
 - juin 1992 : rue George Eastman, 75013 Paris.
- B : dans tunnel routier (tunnel des Tuileries, Paris)
- C : à proximité de la source automobile
 - mai 1992 : quai des Célestins, 75004 Paris.

4.3. Influence des conditions météorologiques

Nous avons étudié dans quelle mesure la composition des particules dépend de la direction des vents. Nous considérons, en priorité, la période hivernale qui est la plus intéressante, car les émetteurs les plus importants à proximité du point de prélèvement (centrale thermique à Vitry-sur-Seine et usine d'incinération à Ivry-sur-Seine) fonctionnent intensivement pendant cette période, ce qui n'a pas été le cas pendant la période estivale.

La figure 7 présente, en fonction de l'orientation des vents, les valeurs moyennées relatives :

- à la teneur en particules (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;
- aux fractions massiques des différents éléments métalliques (explimées en %).

Les valeurs sont distribuées sur une rose des vents sectorisée de 0 à 36. Par convention, le secteur 0 correspond à des vents venant du nord.

Les directions de vents moyennées sur la journée de prélèvement ont été calculées sur la

base des 8 observations tri-horaires effectuées par les Services de la Météorologie Nationale au parc Montsouris (Paris, 75014).

Les observations méritent d'être confirmées dans la mesure où :

- au plan statistique, les données ne sont pas assez nombreuses pour formuler un point de vue définitif ;
- les variations constatées sont, somme toute, modestes et elles sont le plus souvent à l'échelle des incertitudes analytiques.

La teneur en particules n'est pas notablement influencée par la direction des vents.

Na présente les variations les plus nettes ; les teneurs qui représentent de 2 à 4 % de la masse des particules par vent d'est, sont à des niveaux 2 à 4 fois supérieurs par des régimes de vent d'ouest ; ceci montre l'influence d'apports marins.

Pour les autres éléments dont l'origine présumée est en partie naturelle, on observe, a priori, un enrichissement des particules en Fe et Al par des vents de sud-ouest (secteurs 3 à 17), alors que cette tendance n'est pas constatée pour Mn.

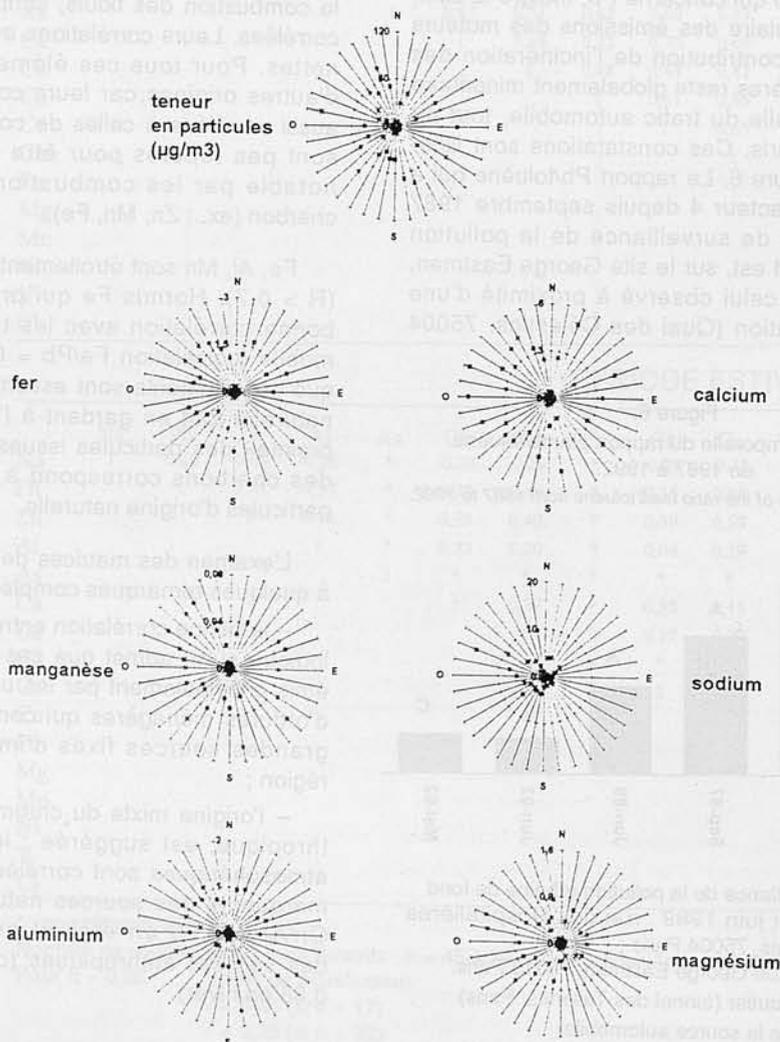


Figure 7a.
Valeurs moyennes des fractions massiques en hiver (en %) selon la direction des vents.
Mean values of mass fractions in Winter in relation to the wind direction.

Huit années de mesures des métaux lourds dans l'atmosphère de l'agglomération lilloise

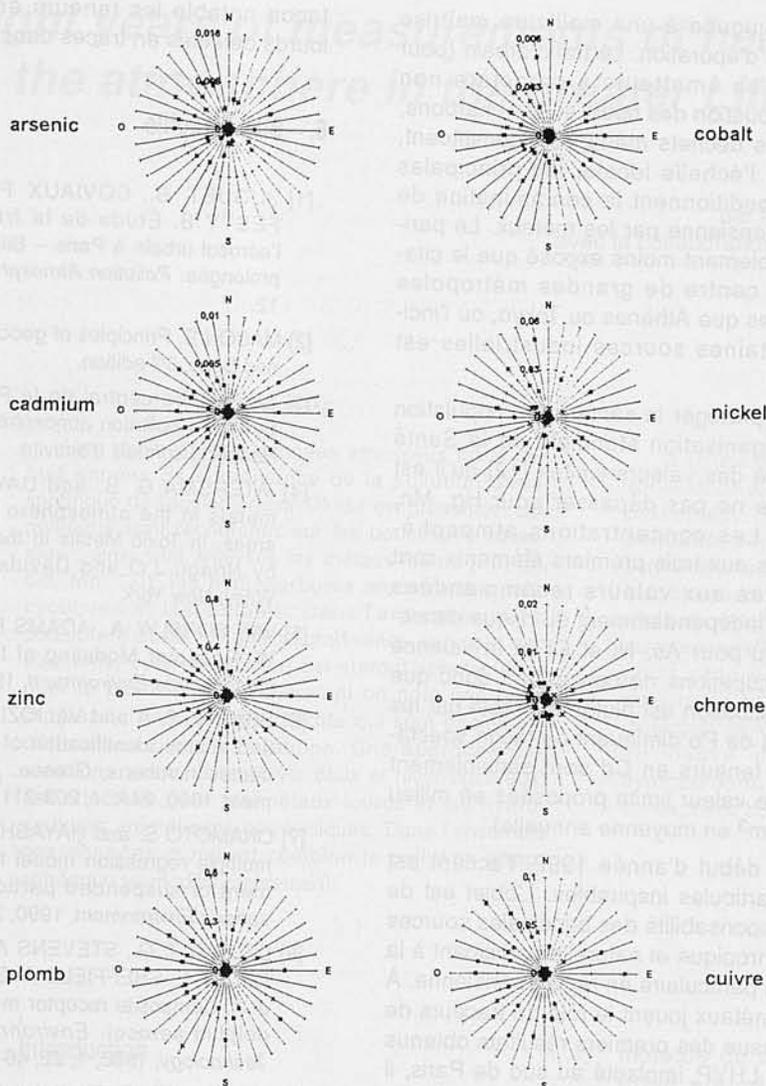


Figure 7b.
Valeurs moyennes des fractions massiques en hiver (en %) selon la direction des vents.
Mean values of mass fractions in Winter in relation to the wind direction.

La contamination en Ca et Pb apparaît d'origine diffuse, car elle ne semble pas influencée par la direction des vents.

En ce qui concerne les éléments traceurs des sources fixes des combustibles fossiles, la concentration de As est fréquemment plus élevée par vent de nord-ouest (secteurs 27 à 36), ce qui n'est pas le cas de Co et de Ni dont les comportements sont similaires. Ceci suggère que ce ne sont pas les mêmes émetteurs qui contribuent aux teneurs en arsenic et aux concentrations de Co et Ni.

Cr est épisodiquement détecté à des niveaux élevés. Des facteurs d'enrichissement de l'ordre de 5 ont été observés par des vents du sud-ouest (secteurs 22 à 25).

Finalement, si on se réfère à la localisation des principaux émetteurs, il est intéressant de situer l'incidence des émissions de l'usine d'incinération d'Ivry, sachant que l'impact des rejets est à craindre quand les vents proviennent des secteurs 6 à 14. Seuls, Cd, Cu et Zn semblent se démarquer des autres éléments, dans la mesure

où les fractions massiques les plus élevées correspondent souvent à des journées où le point de prélèvement est sous le vent de l'usine d'incinération.

5. - Conclusion

Jusqu'à la fin des années 1980, les mesures ont porté sur la contamination en métaux associés aux particules totales en suspension. Globalement, cette contamination est très homogène pour les différents sites de surveillance de la pollution urbaine de fond dans Paris et les communes limitrophes. Elle a évolué favorablement au cours des quinze dernières années. Mis à part Pb, les gains les plus sensibles sont observés pour des éléments tels que Fe, Mn, Cr, leur concentration diminuant d'un facteur 2 à 3. Dans le même temps, la concentration pondérale des particules totales en suspension n'a été réduite que de 30 %. Ceci est probablement la conséquence d'une déconcentration de moyens

industriels conjuguée à une meilleure maîtrise des techniques d'épuration. Le trafic urbain (pour Pb et Cu) et les émetteurs à caractère non industriel (combustion des fiouls et des charbons, incinération des déchets ménagers) constituent, sans doute, à l'échelle locale, les principales sources qui conditionnent la contamination de l'atmosphère parisienne par les métaux. Le parisien est probablement moins exposé que le citadin vivant au centre de grandes métropoles étrangères telles que Athènes ou Tokyo, où l'incidence de certaines sources industrielles est manifeste.

En vue de protéger la santé de la population générale, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édicté des valeurs limites [12] qu'il est souhaitable de ne pas dépasser pour Hg, Mn, V, Cd et Pb. Les concentrations atmosphériques relatives aux trois premiers éléments sont très inférieures aux valeurs recommandées (1000 ng/m³). Indépendamment du risque cancérigène reconnu pour As, Ni et Cr (à la valence VI), les préoccupations ne concernent donc que Pb et Cd. La situation est plutôt favorable car les concentrations de Pb diminuent de façon spectaculaire et les teneurs en Cd sont sensiblement inférieures à la valeur limite proposées en milieu urbain (10 ng/m³ en moyenne annuelle).

Depuis le début d'année 1992, l'accent est mis sur les particules inspirables. L'objet est de dégager la responsabilité des principales sources d'origines anthropique et naturelle participant à la contamination particulaire en région parisienne. À cet effet, les métaux jouent le rôle de traceurs de sources. À l'issue des premiers résultats obtenus sur le site du LHVP, implanté au sud de Paris, il apparaît que cette contamination est diffuse. L'incidence d'émetteurs proches et potentiellement importants (incinérateur d'ordures ménagères, centrale thermique au charbon) est difficilement décelable, même pour des éléments en principe bons traceurs de sources (cas de Cd et Zn pour l'incinération d'ordures ménagères). L'enrichissement des particules en sodium à un niveau significatif par vent d'ouest se justifie par l'influence de masses d'air d'origine marine. Dans la mesure où les procédés industriels spécifiques, générateurs de métaux lourds, sont peu nombreux en région parisienne, il n'est pas exclu que les phénomènes de transport de masses d'air à grande distance affectent de

façon notable les teneurs en certains métaux lourds détectés en traces dans l'aérosol parisien.

6. – Bibliographie

- [1] JUGUET B., COVIAUX F., LE MOULLEC Y., FESTY B. Étude de la fraction minérale de l'aérosol urbain à Paris – Bilan d'une surveillance prolongée. *Pollution Atmosphérique*, 1983, 101, 3-12.
- [2] MASON B. Principles of geochemistry. 1966, Wiley and Sons, 3rd édition.
- [3] Laboratoire central de la Préfecture de Police, Service « pollution atmosphérique et nuisances ». Rapports annuels d'activité.
- [4] WIERSMA G. B. and DAVIDSON C. I. Trace metals in the atmosphere of rural and remote areas. In Toxic Metals in the Atmosphere. Edited by Nriagu J.O and Davidson C. I., 1986, John Wiley, New York.
- [5] VAN BORM W. A., ADAMS F. C. and MAENHAUT W. Receptor Modeling of the Antwerp Aerosol. *Atmospheric Environment*, 1990, 24B, 3, 419-435.
- [6] SCHEFF P. A and VALIOZIZ C. Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A, 1, 203-211.
- [7] OKAMOTO S. and HAYASHI M. A factor analysis-multiple regression model for sources apportionment of suspended particulate matter. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A, 8, 2089-2097.
- [8] DZUBAY T. G., STEVENS A. K., GORDON G. E., OLMEZ I., SHEFFIELD A. E. and COURTNEY W. J. A. Composite receptor method applied to Philadelphia aerosol. *Environmental Sciences and Technology*, 1988, 1, 22, 46-52.
- [9] GORDON G. E. Receptor models. *Environmental Sciences and Technology*, 1988, 22, 10, 1132-1142.
- [10] PETIT-COVIAUX F., PERSON A., LE MOULLEC Y., COURTOIS Y., FESTY B., DUFOUR G., BROCHARD P. Connaissance des particules atmosphériques en milieu urbain : représentativité biologique et difficultés météorologiques. *Pollution Atmosphérique*, 1990, 125, 21-30.
- [11] DUTOT A. L., ELICHEGARAY C. et VIE LE SAGE R. Application de l'analyse des correspondances à l'étude de la composition physico-chimique de l'aérosol urbain. *Atmospheric Environment*, 1983, 17, 1, 73-78.
- [12] OMS. Air quality guidelines for Europe. Rapport n° 23, 426 p., 1987, Copenhague.