

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

## *Eight years of measurements of heavy metal in the atmosphere in the greater Lille region*

par Patrick THOMAS (\*), Cyr VOISIN (\*\*)  
avec la collaboration technique de Christine MERDY (\*\*)

### RÉSUMÉ

Une synthèse des données amassées au fil des huit années de surveillance de la pollution atmosphérique de l'agglomération lilloise est présentée. Les polluants sont recherchés sur les poussières collectées ; ainsi sont analysés les métaux lourds (Pb, Zn, Cd, Mn, Cu), les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les sulfates. Dans l'ensemble, il est possible d'observer une décroissance sensible des éléments, cette régression est surtout spectaculaire pour le plomb. Mais, cependant on note une nette progression des oxydes d'azote qui sont également déterminés dans les stations. Une approche des variations saisonnières (hiver doux et hiver rigoureux) est effectuée pour les métaux lourds et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans l'ensemble ces données montrent combien la pollution atmosphérique se modifie rapidement.

### ABSTRACT

*A synthesis of the data gathered during the 8 years surveillance of atmospheric pollution in the Lille area is presented. The particles collected are tested for pollutants ; heavy metals (Pb, Zn, Cd, Mn, Cu), polynuclear aromatic hydrocarbons and sulphates are also analysed. On the whole, it is possible to observe a slight decrease in the elements ; this decline is spectacular especially where lead is concerned. However, a clear progression of the nitrogen oxides, also determined on site, can be noted. A study of seasonal variations (mild winter and hard winter) is carried out on heavy metals and polynuclear aromatic hydrocarbons. This data demonstrates how rapidly atmospheric pollution varies.*

### Introduction

Depuis 1984, l'Institut Pasteur de Lille a orienté son réseau de contrôle ou de pollution de l'air vers la surveillance des métaux lourds (Pb, Cd, Zn, Mn, Cu) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) liés aux particules atmosphériques.

Le choix des métaux lourds surveillés, en dehors du plomb dont l'étude s'imposait du fait d'un trafic automobile de plus en plus intense a été guidé par diverses préoccupations, et particulièrement par leur effet potentiel sur la santé. Le cadmium est connu pour sa toxicité et sa capacité de s'accumuler dans l'organisme. Le zinc oligo-élément indispensable est très souvent associé au cadmium de par ses propriétés chimiques, mais contrairement au plomb, il ne provient pas du carburant, mais des huiles de diesel, des huiles lubrifiantes et de certaines pièces des

moteurs de voiture [1]. Le manganèse, constituant abondant de l'écorce terrestre, oligo-élément essentiel pour l'homme peut être toxique quand il est inhalé sous forme de dioxyde. Il provoque alors des troubles nerveux et respiratoires. Par ailleurs son emploi possible en raison de l'abandon des composés du plomb dans l'essence [2], justifie sa surveillance. Le cuivre est un élément essentiel à faible concentration, et sa toxicité, relativement commune chez les animaux, est inhabituelle chez l'homme.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des assemblages de noyaux benzéniques parfois associés à un cycle pentagonal. Ils sont susceptibles d'induire des cancers ayant des localisations diverses selon les voies de pénétration dans l'organisme (cancer du poumon par voie aérienne). Leurs sources sont variées. Il existe des sources naturelles qui sont :

- la biosynthèse par certains végétaux et micro-organismes à partir de chaînes hydrocarbonées en C4 à C6, les volcans, les incendies de forêts et de prairies. La concentration naturelle en 3,4-benzopyrène est de 10 à 20 µg/kg sec dans les sols et les végétaux, le 3,4-benzopyrène représentant 1 à 20 % des HAP totaux.

(\*) Service Eaux-Environnement, Institut Pasteur de Lille.

(\*\*) Service de Pathologie Respiratoire, Institut Pasteur de Lille.

Les sources principales sont actuellement les réactions de pyrolyse, soit volontaires c'est le cas des cokeries, soit involontaires ce qui est le cas de toutes les combustions incomplètes (chauffage domestique ou urbain utilisant le charbon ou le fuel) [3]. Les sources mobiles sont les véhicules diesel, essence et également les avions. La température de formation des hydrocarbures polycycliques va de 400 à 1 200 °C avec un maximum vers 850 °C [4].

### Présentation du réseau

Le tableau I précise la dénomination, l'adresse de ces stations, la hauteur du point de prélèvement par rapport au sol, le type de voie à proximité de la station, l'intensité de la circulation, ainsi que la nature des polluants qui y sont dosés. Le choix des stations 3 et 4 a été fait en raison de l'implantation des postes de mesures de l'AREMA afin de pouvoir corrélérer les données obtenues par les deux réseaux. D'autre part pour des raisons techniques, il n'a pas toujours été possible d'avoir la même hauteur de prélèvement pour l'ensemble des postes. Cet impératif rend plus délicat la comparaison des mesures collectées.

Les postes sont constitués de trois ensembles de collecte :

#### \* Poussières et « métaux lourds »

Les poussières sont collectées sur un filtre en nitrate de cellulose exposé à l'air extérieur pendant une semaine, le volume d'air qui traverse le filtre est d'environ 100 m<sup>3</sup>.

#### \* Sulfates et NO<sub>x</sub>

Pour un même circuit les sulfates sont recueillis sur un filtre Whatman GF/C 25 mm, l'air est ensuite piégé dans un flacon laveur contenant du Saltzman (réactif pour la détermination du NO<sub>2</sub>). Puis le NO est oxydé en NO<sub>2</sub> par passage sur un catalyseur (anhydride chromique chauffé à 60 °C), le gaz ainsi obtenu est retenu sur deux filtres imprégnés de triéthanolamine.

Le débit d'air est d'environ 1 m<sup>3</sup>/24 h, un distributeur automatique assure le changement de circuit tous les jours à 0 h.

#### \* Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les poussières sont également piégées sur un filtre en fibre de verre, exposé à l'air extérieur pendant une semaine, le volume d'air mesuré au débitmètre est d'environ 7 m<sup>3</sup>. Après collection, les filtres sont conservés en boîte fermée, dans l'obscurité et au réfrigérateur.

### Méthodologie analytique

Les déterminations des polluants sont effectuées sur les poussières atmosphériques collectées dans les différents postes.

Les « métaux lourds » sont déterminés sur des filtres de diamètre 50 mm en nitrate de cellulose et de porosité 0,8 µm. Après détermination de la teneur en poussières par pesée, les filtres sont minéralisés par de l'acide nitrique de qualité Suprapur à chaud sur bain de sable.

Après refroidissement, les minéralisats sont filtrés et repris dans un volume de 100 ml avec de l'eau déminéralisée. Les déterminations des éléments métalliques sont réalisées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Varian AA20 équipé en flamme pour le zinc et d'un spectromètre d'absorption atomique Varian 1475 équipé d'un four graphite GTA95 pour le cadmium et le plomb. Le cuivre et le manganèse sont déterminés au moyen d'un spectromètre d'émission plasma d'argon séquentiel de type Plasma II (Perkin Elmer).

Parallèlement nous avons analysé sur les mêmes poussières les hydrocarbures aromatiques polycycliques (6 composés) analysés par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) après extraction à reflux au cyclohexane à l'abri de la lumière. L'extrait est ensuite concentré à l'évaporateur rotatif puis sous un jet de gaz inerte en évitant d'aller à sec. Le résidu obtenu est repris par un volume précis d'acétonitrile. Le dosage est effectué sur une chaîne LDC équipée d'une pompe Consta Métrix 2000 et d'un détecteur spectrofluorimétrique Fluoro Monitor III. Les conditions opératoires sont les suivantes : colonne Nucléosil C-18 5 PAH, éluant acétonitrile 100 %, débit 2 ml/min, en isocratique, injection 20 µl.

### Résultats

L'ensemble des résultats obtenus pour les différents paramètres dans les cinq stations sont regroupés dans les tableaux II, III, IV et V. Dans ces quatre tableaux ne figurent que les teneurs moyennes annuelles.

#### \* Pour le plomb

Les dosages du plomb dans l'atmosphère sont effectués depuis environ 8 années au niveau des quatre postes. La figure 1 montre une baisse généralisée des teneurs moyennes annuelles, celles-ci sont passées de 1,4 µg/m<sup>3</sup> en 1984 à 0,30 µg/m<sup>3</sup> en 1991 suite à la mise en service dans un premier temps d'une essence moins riche en plomb (passage à 0,40 g/l en 1981, puis à 0,25 g/l en 1989 et enfin teneur maximale de 0,15 g/l dans l'essence et le super en 1991) et la

Tableau I. — Les stations du réseau de mesures de l'Institut Pasteur de Lille. — The stations of the Institut Pasteur of Lille Measurement Network.

N°	Adresse de la station	Type de voie	Circulation	Hauteur de prélèvement	Polluants mesurés										
					NO <sub>x</sub>	SO <sub>4</sub>	Pous.	HAP	Pb	Zn	Cd	Mn	Cu		
1	Dispensaire Emile Roux - Bd Louis XIV Lille	rue importante sens unique	Très intense 13 à 30000 v/j	2,0 m	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	Mairie de Loos	rue importante double sens	Intense 13 à 30000 v/j	5,0 m	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3 *	Ecole Paul Bert - rue des Martyrs de la Résistance - Marquette lez Lille	moyenne	Moyenne 6 à 13000 v/j	3,0 m	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4 *	rue du Chateau - Roubaix	moyenne à proximité d'un parking	Moyenne 6 à 13000 v/j	10 m	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

\* Les postes de mesures sont en parallèle avec le réseau de mesure l'AREMA.

Tableau II. — Station n° 1 — Boulevard Louis XIV, Lille — Moyennes annuelles

ANNEES	Poussières µg/m <sup>3</sup>	Plomb µg/m <sup>3</sup>	Zinc µg/m <sup>3</sup>	Cadmium ng/m <sup>3</sup>	Cuivre ng/m <sup>3</sup>	Manganèse ng/m <sup>3</sup>	HPA ng/m <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> µg/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> µg/m <sup>3</sup>	NO/NO <sub>2</sub>
1984	82	1,43	0,266	7	43	62	28,5	6,4	103	1,75
1985	107	1,13	0,275	6	42	70	42,3	7,6	110	1,57
1986	100	1,09	0,222	3	39	57	36,2	5,9	118	1,78
1987	74	0,92	0,201	4	32	40	43,4	5,5	153	2,29
1988	48	0,79	0,191	4	33	26	33,6	3,8	177	2,82
1989	50	0,52	0,196	6	34	26	29,9	3,9	170	2,54
1990	45	0,37	0,145	6	34	24	12,6	2,9	141	2,43
1991	47	0,25	0,126	2	34	26	12,7	3,3	160	2,43

Tableau III.  
Station n° 2. Mairie de Loos – Moyennes annuelles.

ANNÉES	Poussières µg/m <sup>3</sup>	Plomb µg/m <sup>3</sup>	Zinc µg/m <sup>3</sup>	Cadmium ng/m <sup>3</sup>	Cuivre ng/m <sup>3</sup>	Manganèse ng/m <sup>3</sup>	HPA ng/m <sup>3</sup>	SO4 µg/m <sup>3</sup>	NOX µg/m <sup>3</sup>	NO/NO2
1984	76	0,78	0,269	7	35	62	30,3	7,2	83	1,38
1985	71	0,68	0,249	4	29	40	43,2	8,4	97	1,60
1986	70	0,55	0,209	3	29	35	41,3	7,5	114	1,51
1987	61	0,54	0,234	4	27	32	52,7	6	134	1,68
1988	48	0,45	0,208	5	25	25	42	3,6	118	1,96
1989	60	0,38	0,276	5	32	30	34,4	3,6	131	1,61
1990	58	0,29	0,188	7	29	28	15,6	3,2	107	1,57
1991	53	0,26	0,238	4	34	32	12	3,1	133	1,97

Tableau IV.  
Station n° 3. École Paul Bert-Marquette lez Lille. – Moyennes annuelles.

ANNÉES	Poussières µg/m <sup>3</sup>	Plomb µg/m <sup>3</sup>	Zinc µg/m <sup>3</sup>	Cadmium ng/m <sup>3</sup>	Cuivre ng/m <sup>3</sup>	Manganèse ng/m <sup>3</sup>	HPA ng/m <sup>3</sup>	SO4 µg/m <sup>3</sup>
1984	112	0,73	0,346	5	44	83	26,3	6
1985	111	0,72	0,314	7	43	64	33,2	7
1986	121	0,48	0,230	3	35	63	32,2	5,7
1987	106	0,47	0,250	4	33	77	38,8	5,1
1988	85	0,60	0,278	5	38	53	35,2	3,4
1989	89	0,42	0,287	7	48	51	27,8	3,3
1990	78	0,32	0,216	6	40	41	11,2	2,4
1991	88	0,26	0,240	3	42	46	10,8	2,3

Tableau V.  
Station n° 4. Roubaix – Moyennes annuelles.

ANNÉES	Poussières µg/m <sup>3</sup>	Plomb µg/m <sup>3</sup>	Zinc µg/m <sup>3</sup>	Cadmium ng/m <sup>3</sup>	Cuivre ng/m <sup>3</sup>	Manganèse ng/m <sup>3</sup>	HPA ng/m <sup>3</sup>	SO4 µg/m <sup>3</sup>
1984	66	0,52	0,210	4	43	43	20,9	6,8
1985	70	0,55	0,250	5	27	44	24,4	8,4
1986	61	0,40	0,192	3	24	32	32,2	7,5
1987	55	0,38	0,213	4	24	36	33,9	6,1
1988	48	0,35	0,192	5	25	29	26,1	4,7
1989	55	0,28	0,195	5	26	31	24,3	4,1
1990	55	0,23	0,190	5	25	28	9,1	3,7
1991	51	0,17	0,215	3	24	28	13,8	3,3

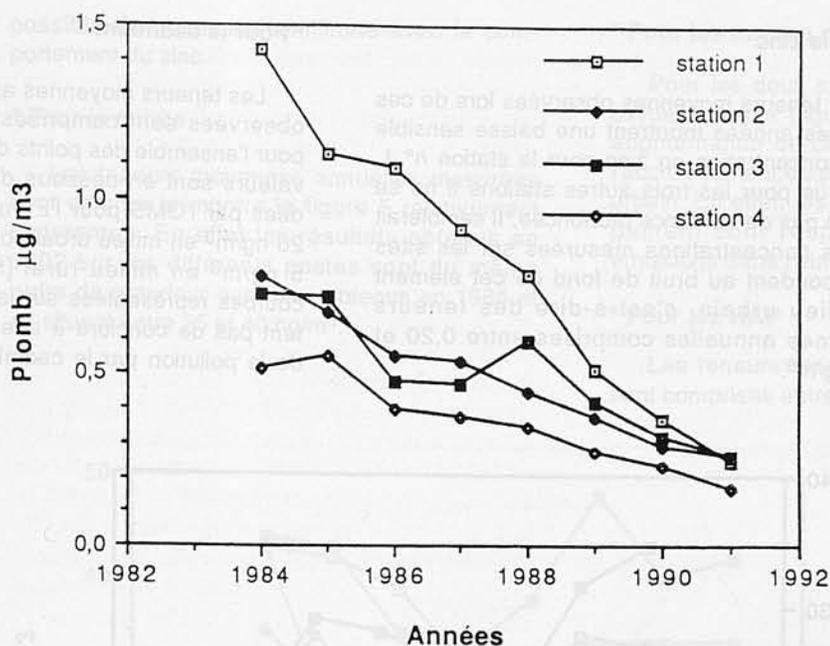


Figure 1.  
Évolution des teneurs moyennes annuelles pour le plomb.  
*Evolution of the mean annual lead concentrations.*

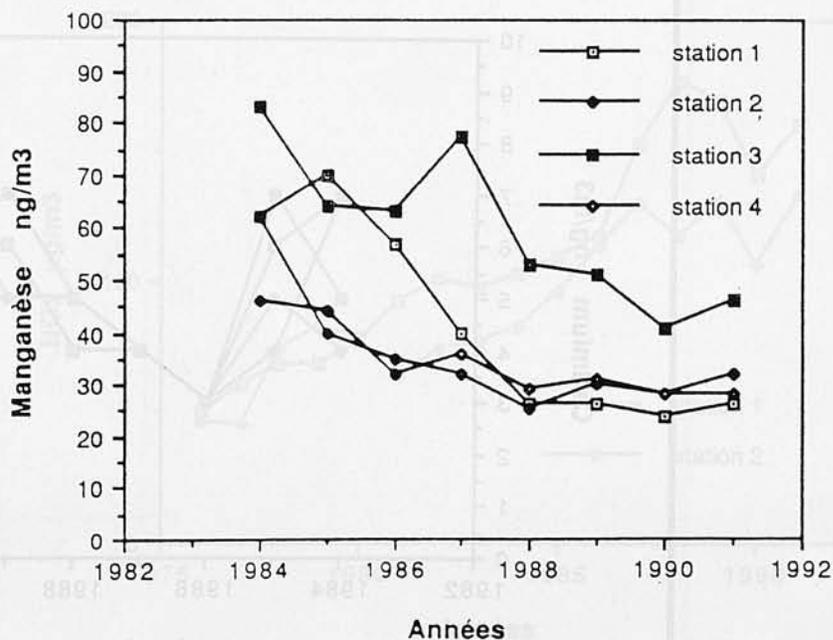
mise à disposition d'une essence sans plomb en 1989. Seule la station 1 avant 1987 dépassait la valeur de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (limite supérieure des valeurs recommandées par l'OMS). Cependant, les valeurs mesurées sont toujours restées en-dessous de la norme européenne de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**\* Pour le manganèse**

L'observation de la figure 2 permet de constater une diminution sensible de la teneur

moyenne annuelle du manganèse. En effet les concentrations relevées en 1984 étaient de l'ordre de  $65 \text{ ng}/\text{m}^3$  alors qu'elles ne sont plus que de  $30 \text{ ng}/\text{m}^3$  en 1991. Ces concentrations sont en accord avec celles que l'on rencontre habituellement dans les agglomérations urbaines ( $30$  à  $70 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) [2]. Cette évolution tend à montrer que les composés organiques du manganèse n'ont pas été utilisés comme additifs dans l'essence sans plomb.

Figure 2.  
Évolution des teneurs moyennes annuelles pour le manganèse.  
*Evolution of the mean annual manganese concentrations.*



**\* Pour le zinc**

Les teneurs moyennes observées lors de ces dernières années montrent une baisse sensible de la concentration en zinc pour la station n° 1, alors que pour les trois autres stations il ne se dégage pas de tendance prononcée. Il semblerait que les concentrations mesurées sur les sites correspondent au bruit de fond de cet élément en milieu urbain, c'est-à-dire des teneurs moyennes annuelles comprises entre 0,20 et 0,30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

**\* Pour le cadmium**

Les teneurs moyennes annuelles en cadmium observées sont comprises entre 2 et 7  $\text{ng}/\text{m}^3$  pour l'ensemble des points de prélèvements. Ces valeurs sont en-dessous de celles recommandées par l'OMS pour l'Europe qui sont de 10 à 20  $\text{ng}/\text{m}^3$  en milieu urbain ou industriel et de 1 à 5  $\text{ng}/\text{m}^3$  en milieu rural [5]. Par ailleurs, les courbes représentées sur la figure 4 ne permettent pas de conclure à une évolution éventuelle de la pollution par le cadmium, il est seulement

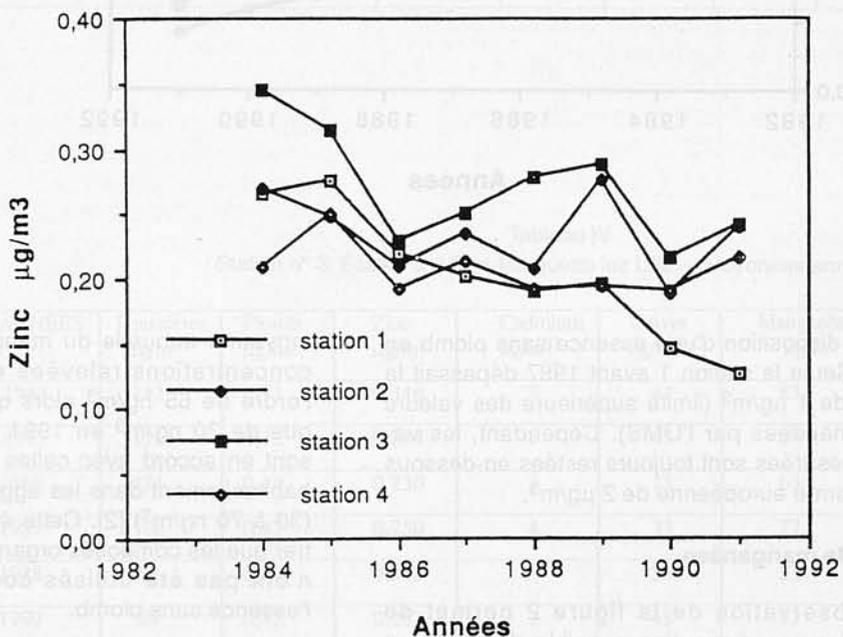


Figure 3.  
Évolution des teneurs moyennes annuelles pour le zinc.  
*Evolution of the mean annual zinc concentrations.*

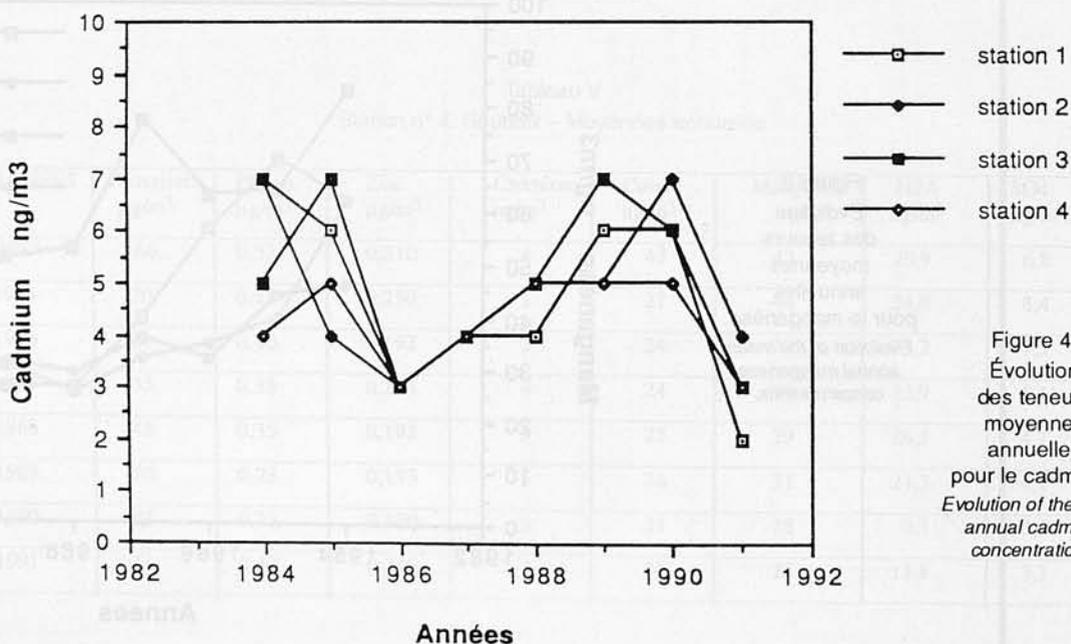


Figure 4.  
Évolution des teneurs moyennes annuelles pour le cadmium.  
*Evolution of the mean annual cadmium concentrations.*

possible de noter une similitude avec le comportement du zinc.

**\* Pour le cuivre**

Les teneurs moyennes annuelles mesurées sont comme le montre la figure 5 relativement constantes. En effet les résultats obtenus en 1992 sur les différents postes sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en 1984 et se situent entre 25 et 40 ng/m<sup>3</sup>.

**\* Pour les oxydes d'azote**

Pour les deux stations où l'on détermine les oxydes d'azote (figure 6), il faut noter une forte augmentation de ces polluants qui provient de l'accroissement du parc automobile donc du trafic urbain. En effet, les moteurs et les pots d'échappement sont responsables pour 70 % des émissions dans l'atmosphère.

**\* Pour les HAP**

Les teneurs moyennes annuelles observées sont comprises entre 10 et 40 ng/m<sup>3</sup>. Par ailleurs,

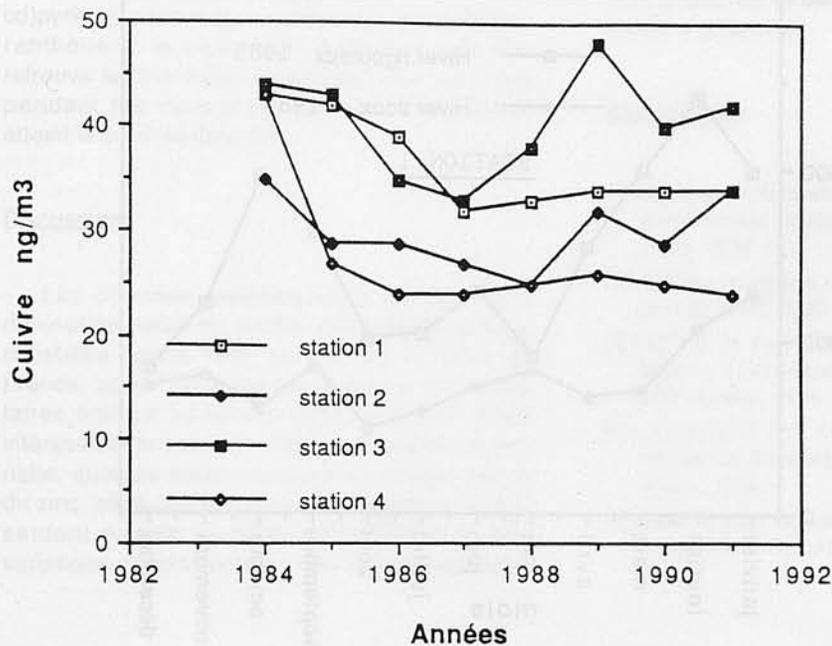


Figure 5. Évolution des teneurs moyennes annuelles pour le cuivre. Evolution of the mean annual copper concentrations.

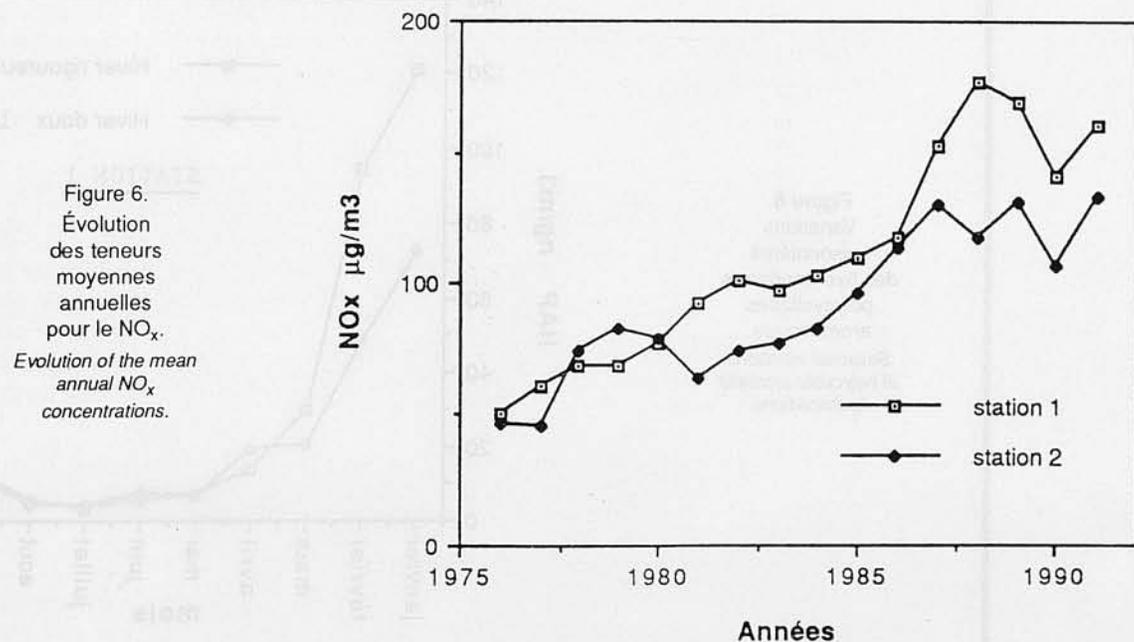


Figure 6. Évolution des teneurs moyennes annuelles pour le NO<sub>x</sub>. Evolution of the mean annual NO<sub>x</sub> concentrations.

bien que le pourcentage d'aromatique ait augmenté dans les carburants ces dernières années, il n'apparaît pas d'augmentation de la concentration en HAP totaux (pour les isomères recherchés). Pour ces polluants, dont les sources d'émissions sont diverses, il est apparu plus intéressant d'observer leurs variations saisonnières.

**\* Influence des variations climatiques**

Les figures 7 et 8 représentent les variations saisonnières (station n° 1) que l'on peut observer

pour les métaux lourds et les HAP. Pour les métaux, la diminution de la concentration du plomb atmosphérique entre 1985 et 1989 empêche toute comparaison au niveau des moyennes. En effet cet élément représente 65 à 75 % de la concentration totale en métaux lourds, et de plus pendant cette période la teneur en plomb a diminué de moitié. L'influence de la rigueur de l'hiver est plus nette pour les HAP. En ce qui concerne cette augmentation de la teneur en HAP totaux constatée les mois d'hiver (janvier, février et novembre, décembre), il est

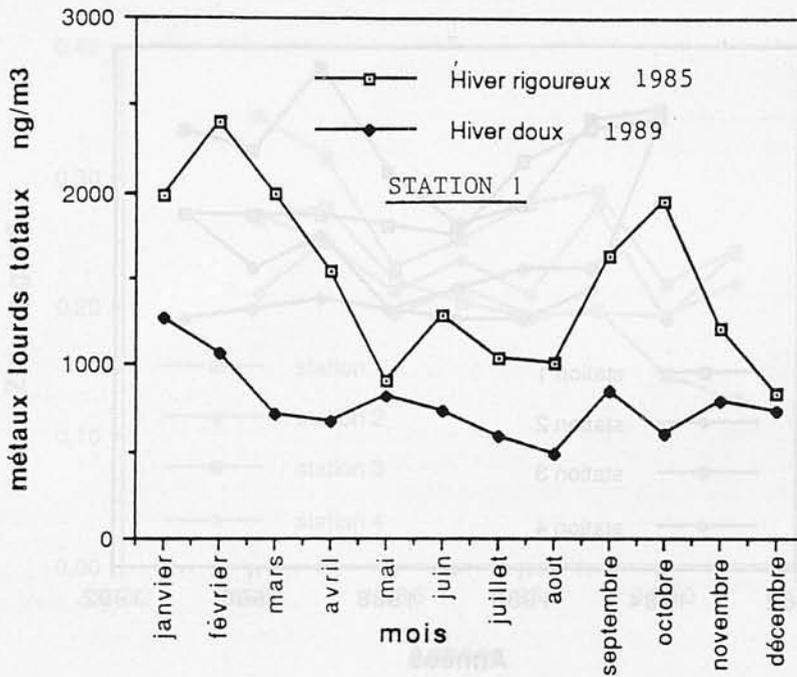


Figure 7. Variations saisonnières des métaux lourds. Seasonal variations of heavy metals.

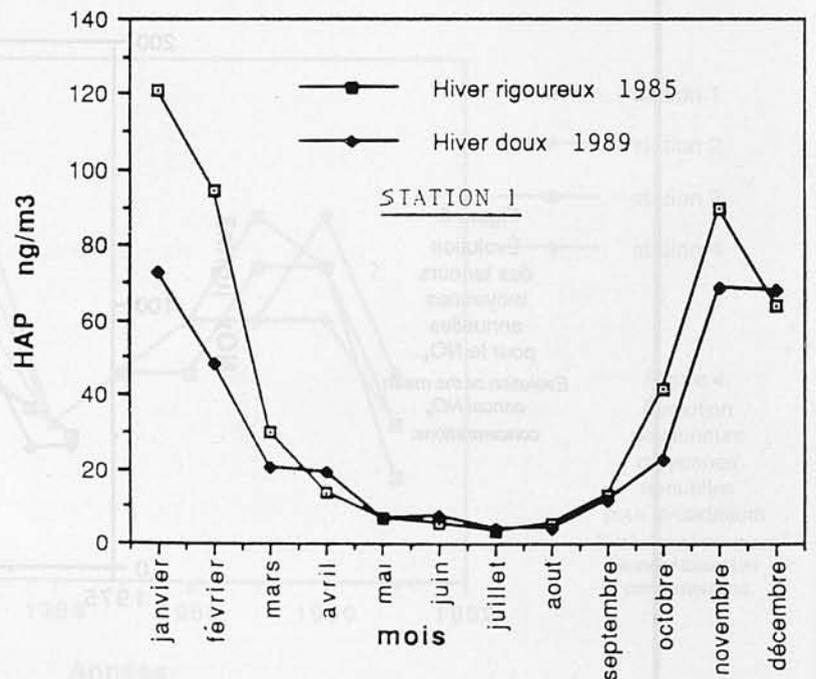


Figure 8. Variations saisonnières des hydrocarbures polycycliques aromatiques. Seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons.

possible d'émettre plusieurs hypothèses si l'on suppose que le trafic automobile reste relativement constant au cours de l'année : influence du chauffage domestique et urbain (charbon et fuel). Taux de récupération plus important lié à une faible dégradation photochimique due aux conditions climatiques (température basse, faible ensoleillement). Pour l'hiver 1985, les mois de janvier et février ont été particulièrement froids (températures moyennes  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) contre  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour l'année 1989, ce qui conduit à une forte augmentation des HAP. Parmi les six composés déterminés (fluoranthène, benzo(b)-fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)-pyrène, benzo(g,h,i) pérylène, indéno (1,2,3-cd)pyrène) c'est le fluoranthène, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(g,h,i) pérylène que l'on retrouve le plus fréquemment en hiver alors que pendant les mois d'été seul le fluoranthène atteint le seuil de détection.

## Discussion

Les données météorologiques confirment la diminution nette du plomb dans l'atmosphère, constatée depuis 1982 dans toutes les villes de France, sous l'influence des mesures réglementaires limitant sa teneur dans l'essence. Il est intéressant de noter parallèlement une diminution nette, quoique moins marquée du manganèse et du zinc, alors que le cadmium et le cuivre ne présentent pas de variations significatives. Les variations saisonnières en cas d'hiver rigoureux

ou d'hiver doux, sont d'interprétations difficiles, alors que l'on note une augmentation nette des hydrocarbures aromatiques polycycliques totaux durant la saison froide, plus importante en cas de basses températures. Ces données, en dehors de leur intérêt météorologique, montrent combien les caractéristiques de la pollution urbaine sont évolutives ; si certains toxiques, comme le plomb, connaissent un recul sensible, d'autres se maintiennent ou même progressent, comme cela est le cas pour le  $\text{NO}_2$ .

C'est dire avec quelle vigilance nous devons suivre les caractéristiques de la pollution atmosphérique de nos villes en diversifiant les polluants sous surveillance, pour mieux en situer les dangers potentiels.

## Bibliographie

- [1] Micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales, rapport n° 4, AFEE, le zinc, le cadmium, 1978.
- [2] Critères d'hygiène de l'environnement, 17, le manganèse, OMS, 1981.
- [3] NEFF J. M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Applied Science Publishers LTD, London, 1979
- [4] LAURENCE J. F. Liquid Chromatography in Environmental Analysis Humana, Press Clifton, New Jersey, 1984.
- [5] Collectif pour l'étude du cadmium. Le cadmium en « question », CECAD, Paris, avril 1992.