

Analyse des brouillards en milieu urbain : II. Acides organiques et métaux en traces

Analysis of fog in an urban area : II. Organic acids and trace metals

Maurice MILLET, Henri WORTHAM, Astrid SANUSI et Philippe MIRABEL (*)

Résumé

Cet article présente les résultats de l'analyse des acides formique et acétique et des métaux Fe, Mn, Pb et Zn dans 18 événements de brouillards collectés à Strasbourg en 1991. Pour chacun de ces événements, deux catégories de taille de gouttelettes ont été collectées ; celles comprises entre 2 et 6 μm et celles comprises entre 5 et 8 μm . Les principaux résultats obtenus montrent en général un rapport acétate/formate > 1 traceur d'une pollution d'origine automobile. L'étude des concentrations en métaux obtenues semble montrer l'influence d'un incinérateur d'ordures ménagères sur la qualité des eaux de brouillards ainsi que celle d'une industrie du fer.

Résumé

The results of the analysis of two organic acids (formate and acetate) and four metals (Fe, Mn, Pb and Zn) are presented in 18 fog events which occurred in Strasbourg in 1991. For each of these events two droplets size categories have been simultaneously collected (2-6 μm and 5-8 μm). The principal results shows the influence of the automobile traffic on the quality of the fogwater by the using of tractor : the acetate/formate ratio. The study of the trace metals concentrations also seems to show the influence of a refuse incinerator and of a steel industry near to the center of the town.

1. Introduction

Un précédent article (Millet *et al.*, 1993) présentait différentes méthodes de collecte d'eaux de brouillard ainsi que la charge ionique de 18 événements de brouillards survenus à Strasbourg (Est de la France) en 1991. En complément de ce travail, les résultats de l'analyse des acides organiques à chaîne courte (formique et acétique) et de certains métaux menée sur ces mêmes échantillons vont être présentés.

Depuis une dizaine d'années, les acides carboxyliques, en particulier formique et acétique, ont été identifiés dans tous les milieux et notamment dans la basse troposphère. D'origine à la fois naturelle et anthropogénique (Keene & Galloway, 1986), ils présentent un intérêt pour les recherches en environnement car ils peuvent être utilisés

comme traceurs de pollution automobile. En effet, les acides formique et acétique peuvent être des polluants primaires produits par les véhicules automobiles (Kawamura *et al.*, 1985) et la combustion de la biomasse (Talbot *et al.*, 1988). Dans ces deux cas les concentrations en acide acétique sont supérieures à celles de l'acide formique (Talbot *et al.*, 1988). Cette observation a conduit ces auteurs à proposer l'utilisation du rapport Acetate/Formate comme un indice de pollution.

Devant l'intérêt porté aux acides formique et acétique, notamment en ce qui concerne leur participation à la pollution atmosphérique, de nombreuses études ont été entreprises pour la recherche de ces derniers dans l'air (Kawamura *et al.*, 1985 ; Andrae *et al.*, 1988 ; Puxbaum *et al.*, 1988 ; Talbot *et al.*, 1988 ; Hartmann *et al.*, 1989 ; Grosjean *et al.*, 1990), les précipitations (Keene *et al.*, 1983 ; Norton, 1985 ; Czuczwa *et al.*, 1988 ; Mosello & Tartari, 1992 ; Kumar *et al.*, 1993) et les brouillards (Kawamura & Kaplan, 1984 ; Winiwater *et al.*, 1988 ; Munger *et al.*, 1990). L'étude présentée ici s'inscrit dans cette optique et la recherche des acides formique et acétique a été effectuée dans les échantillons de brouillards collectés dans

(*) Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Centre de Géochimie de la Surface (UPR 6251), Université Louis Pasteur, 28, rue Goethe, F-67083 Strasbourg Cedex.

l'agglomération strasbourgeoise au cours de l'année 1991.

D'autres composés chimiques peuvent être utilisés comme traceurs de pollution en milieu urbain. c'est le cas de certains métaux comme le Zn et le Pb par exemple dont les concentrations atmosphériques sont caractéristiques des émissions d'incinérateurs d'ordures ménagères (Greenberg *et al.*, 1978), de déchets hospitaliers (Kauppinen & Pakkanen, 1990) et des émissions des moteurs automobiles (Nriagu, 1979 ; Pacyna, 1984). La recherche de ces composés et de quelques autres comme le Fe, le Mn, le Cd... a été entreprise dans les aérosols (Kauppinen & Pakkanen, 1990), les précipitations (Tramontano *et al.*, 1987 ; Tripathi *et al.*, 1993) et les brouillards (Johnson *et al.*, 1987 ; Joos & Baltensperger, 1991). Dans le but de disposer de traceurs de pollution, nous avons donc déterminé les concentrations en Fe, Mn, Pb et Zn dans la phase soluble des échantillons de brouillards collectés à Strasbourg en 1991.

2. Matériels et méthodes

Les échantillons de brouillards ont été prélevés à l'aide de deux collecteurs dynamiques précédemment décrits (Millet *et al.*, 1993 ; Millet, 1994). Ils permettent une collecte sélective du brouillard en fonction de la granulométrie des gouttes. Ainsi deux catégories de gouttelettes ont été échantillonnées : celles comprises entre 2 et 6 μm et celles comprises entre 5 et 8 μm . Après prélèvement et en attendant d'être analysés, les échantillons ont été congelés à -18°C afin de préserver les acides organiques d'une éventuelle dégradation bactérienne (Lacaux *et al.*, 1992). Les acides organiques formique et acétique ont été analysés par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) équipée d'une colonne IC-Pak Ion Exclusion (7,8 x 300 mm) Waters précédée d'une colonne de garde IC-Pak Ion Exclusion Guard Pak Waters et d'un détecteur U.V. à 214 nm. L'élution a été faite à l'aide d'une solution à 0,1 % d' H_3PO_4 à 1 ml/min et la quantification a été effectuée avec un étalon interne : l'acide succinique à 5 mg/l. La limite de détection obtenue est de 1 mg/l pour les deux acides analysés avec une incertitude des mesures de 7 % (Millet, 1994).

Les métaux (Fe, Mn, Pb et Zn) ont quant à eux été analysés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Varian AA 875 et d'un mélange air/acétylène. Les limites de détection obtenues sont respectivement de 0,02 ; 0,02 ; 0,10 ; 0,03 mg/l pour le Fe, Mn, Pb et Zn avec une incertitude sur les mesures inférieures à 9 % (Millet, 1994). Avant toute analyse, les échantillons de brouillards ont été filtrés à l'aide de filtres SLGS 025 NB de 0,22 μm de porosité (Millipore) de manière à retirer la phase insoluble.

3. Résultats et discussion

Au cours de l'année 1991, 18 événements de brouillards ont été assez denses pour être collectés et analysés. Pour la plupart d'entre eux les deux catégories de gouttelettes ont été étudiées (2-6 μm et 5-8 μm). Les échantillons pour lesquels une seule fraction a été analysée correspondent aux événements de brouillards peu dense qui n'ont pas permis la collecte de la fraction fine (2-6 μm). Dans le tableau I sont présentées les concentrations en acides formique et acétique et en métaux Fe, Mn, Pb et Zn ainsi que les rapports formique/acétique.

Une comparaison entre la fraction 2-6 μm et la fraction 5-8 μm montre que dans la majorité des cas, les petites gouttelettes sont plus concentrées et ce phénomène d'augmentation des concentrations peut être attribué à différents processus. Dans le cas des petites gouttes, les aérosols sont dissous dans un moindre volume d'eau (Johnson *et al.*, 1987). Par ailleurs, le plus grand rapport surface/volume des petites gouttes favorise les échanges gaz/liquide et accélère l'incorporation des polluants gazeux et les cinétiques de transformation de ces derniers (Schwartz, 1988).

III. 1. Acides organiques

Dans le tableau II sont présentés les moyennes, minimum et maximum des concentrations en acides organiques pour les deux catégories de taille mesurées dans les brouillards à Strasbourg ainsi que des concentrations obtenues dans d'autres études.

Les concentrations obtenues à Strasbourg sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en Californie ; Riverside dans le cas des gouttes comprises entre 2 et 6 μm et Los Angeles pour les gouttes comprises entre 5 et 8 μm . Néanmoins, le rapport Formate/Acétate est supérieur à 1 aux U.S.A. et inférieur à 1 en France. Cette différence est probablement due à l'origine des acides organiques. En effet, les principales sources d'acides organiques sont la végétation en période de croissance (Jacob & Wolsy, 1988), la transformation photochimique des aldéhydes (Jacob, 1986), la combustion de la biomasse (Talbot *et al.*, 1988) et la circulation automobile (Kawamura *et al.*, 1988). Il a été montré que le rapport Formate/Acétate (F/A) est supérieur à 1 lorsque les deux premières sources sont prépondérantes et inférieur à 1 lorsque les deux dernières sources dominent (Talbot *et al.*, 1988). En Californie, la situation climatique de cette région des Etats-Unis est caractérisée par un fort ensoleillement, avant et après les événements de brouillards ce qui favorise l'activité photochimique et la formation du radical OH. Ce radical va être responsable de la formation de polluants secondaires comme l'acide formique par

Tableau I
Concentrations (en $\mu\text{eq/l}$) et rapport acétate/formate pour les échantillons de brouillards collectés à Strasbourg
en 1991 pour les deux catégories de taille.

Date	Diamètre	Formate	Acétate	F/A	Fe	Mn	Pb	Zn
20.02.91	5-8 μm	130	350	0,37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2-6 μm	70	40	1,75	3,0	3,6	6,0	11,7
26.02.91	5-8 μm	100	35	2,86	0,6	0,2	0,2	2,2
	2-6 μm	1130	500	2,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27.02.91	5-8 μm	150	470	0,32	3,0	4,1	4,8	22,9
	2-6 μm	60	30	2,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27/28.02.91	5-8 μm	105	290	0,36	3,0	0,2	0,7	7,0
	2-6 μm	610	670	0,91	13,1	0,1	1,9	13,5
04.03.91	5-8 μm	10	15	0,67	3,0	0,2	0,2	5,2
	2-6 μm	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12.03.91	5-8 μm	75	120	0,62	11,3	0,2	0,6	16,7
	2-6 μm	320	160	2,00	11,9	2,3	1,2	25,2
08.10.91	5-8 μm	180	350	0,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
08/09.10.91	5-8 μm	15	10	1,50	0,6	0,6	0,2	9,2
	2-6 μm	220	910	0,24	3,0	1,8	1,2	174,3
09/10/10.91	5-8 μm	n.d.	25	n.d.	0,6	0,2	0,2	9,9
	2-6 μm	10	40	0,25	0,6	1,5	0,2	17,0
28.10.91	5-8 μm	20	70	0,29	6,0	0,5	1,2	16,4
25/26.11.91	5-8 μm	40	55	0,73	5,8	0,5	1,2	117,4
	2-6 μm	130	230	0,56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26/27.11.91	5-8 μm	60	90	0,67	31,6	0,1	1,5	47,9
	2-6 μm	250	300	0,83	304,4	1,8	1,2	52,2
27/28.11.91	5-8 μm	60	125	0,48	9,6	0,7	0,2	18,4
	2-6 μm	340	710	0,48	17,3	0,5	0,2	43,9
28.11.91	5-8 μm	75	65	0,74	5,4	0,3	0,2	3,3
28/29.11.91	5-8 μm	50	100	0,50	22,1	0,1	0,4	44,4
	2-6 μm	480	325	1,48	n.d.	0,8	1,2	96,4
29.11.91	5-8 μm	110	80	1,38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2-6 μm	570	140	4,07	1,8	n.d.	n.d.	n.d.
29/30.11.91	5-8 μm	60	110	0,55	n.d.	0,8	0,2	17,4
	2-6 μm	490	790	0,62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30.11/01.12.91	5-8 μm	190	70	2,71	2,7	2,7	24,1	19,1
	2-6 μm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : non déterminé car volumes d'échantillons insuffisant.

Tableau II
Concentrations moyennes, minimum et maximum en acides formique et acétique et comparaison avec d'autres études
(exprimé en $\mu\text{eq/l}$).

	Riverside (1)		Vallée du Pô (2)		Los Angeles (3)		Strasbourg (4)		Strasbourg (5)	
	form.	acét.	form.	acét.	form.	acét.	form.	acét.	form.	acét.
moyenne	627	245	23,1	43,1	91,5	42,8	360	378	84	135
minimum	n.d.	n.d.	9,5	12,5	88,5	39,4	n.d.	n.d.	n.d.	10
maximum	581	1517	49,0	91,5	94,4	46,3	1130	910	190	470

(1) : Munger *et al.* (1990).

(2) : Winiwarter *et al.* (1988).

(3) : Kawamura & Kaplan (1985).

(4) : Strasbourg (2-6 μm).

(5) : Strasbourg (5-8 μm).

réaction du radical OH avec le formaldéhyde (Jacob, 1986). Cette source d'acides organiques est la seule permettant d'expliquer les rapports F/A supérieurs à 1 puisque les prélèvements ont eu lieu en hiver, en dehors de la période de croissance des végétaux. En Californie, les acides organiques sont donc essentiellement d'origine photochimique. A Strasbourg, les prélèvements ont été effectués alors que le temps était couvert depuis plusieurs heures voire plusieurs jours avant le début des prélèvements. L'activité photochimique était donc faible voire nulle. Les acides organiques produits par voie photochimique sont donc négligeables. Par ailleurs, les prélèvements ont tous été effectués en hiver, en dehors des périodes de croissance des végétaux. Les principales sources d'acides organiques sont donc à Strasbourg la circulation automobile et la combustion de la biomasse ce qui explique des rapports F/A inférieurs à 1. Cependant les prélèvements strasbourgeois ont été effectués en ville, ainsi la contribution de la biomasse peut donc être considérée comme négligeable. Les émissions d'acides organiques sont donc à Strasbourg, dominées par les émissions automobiles et le rapport F/A est un traceur de l'importance de cette pollution.

Les acides organiques mesurés dans la vallée du Pô en Italie sont observés à des concentrations environ 10 fois plus faibles qu'à Strasbourg. Cette différence de concentrations est probablement due en grande partie aux techniques de prélèvement utilisées puisque contrairement aux Italiens notre étude ne porte que sur les gouttes de brouillards dont le diamètre est compris entre 2 et 8 µm. Malgré cette différence de concentrations, les rapports F/A obtenus en Italie, sont comme en France inférieurs à 1. Cette similitude s'explique par les origines des acides organiques qui, dans les deux cas ont été collectés en hiver, en l'absence de radicaux OH et en ville de sorte que la circulation automobile est la source prédominante pour les acides organiques.

III. 2. Métaux en traces

Dans le tableau III sont regroupées les concentrations moyennes en métaux analysés dans les

brouillards à Strasbourg en comparaison avec des concentrations obtenues dans d'autres études.

Si l'on tient compte du mode de prélèvement utilisé pour notre étude, les concentrations en Pb obtenues en 1991 à Strasbourg sont relativement basses par rapport à celles obtenues par d'autres auteurs. Or le Pb est considéré comme un traceur de la circulation automobile et il a été estimé que 60 % des émissions de Pb dans l'atmosphère proviennent de la combustion de l'essence dans les moteurs automobiles (Nriagu, 1979 ; Pacyna, 1984), les autres sources de plomb atmosphérique étant les incinérateurs d'ordures (Kauppinen & Pakkanen, 1990) et l'industrie du fer (Pacyna, 1984). Il semble donc que la pollution d'origine automobile soit modérée à Strasbourg. Ceci est en totale contradiction avec les conclusions obtenues à partir des rapports F/A. Cependant, il faut noter que les prélèvements ont été effectués en 1991 alors qu'il y a eu en France, depuis 1989, une réduction du taux de Pb dans l'essence de 0,40 à 0,15 g/l et une généralisation de l'utilisation de l'essence sans plomb (Nriagu, 1990). Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec une étude réalisée en Angleterre entre 1989 et 1991 qui a montré que la décroissance des concentrations en Pb dans l'atmosphère était fonction de la réduction des quantités de Pb dans les carburants des véhicules automobiles (Nicholson & Branson, 1993). Ainsi le Pb devient un traceur de moins en moins fiable de la pollution automobile.

Les concentrations en Zn qui ont été déterminées dans les brouillards à Strasbourg sont relativement plus élevées qu'en Suisse et surtout qu'à Dübendorf. Les Suisses attribuent leurs concentrations à un incinérateur d'ordures ménagères (Johnson *et al.*, 1987) car le Zn est un traceur des émissions de ce type d'installation (Kauppinen & Pakkanen, 1990). Les concentrations obtenues à Strasbourg peuvent s'expliquer par le mode de collecte utilisé et peuvent être probablement attribuées à un incinérateur d'ordures ménagères puisque une telle installation existe à Strasbourg et est située à 4 km de notre site de prélèvement (Millet *et al.*, 1993).

Des concentrations de Fe et de Mn ont été trouvées dans les brouillards analysés. La pré-

Tableau III
Concentrations moyennes, minimum et maximum en métaux et comparaison avec d'autres études (exprimé en µeq/l).

	Lennox (USA) (1)				Suisse (2)				Dübendorf (CH) (3)				Strasbourg (4)				Strasbourg (5)			
	Fe	Mn	Pb	Zn	Fe	Mn	Pb	Zn	Fe	Mn	Pb	Zn	Fe	Mn	Pb	Zn	Fe	Mn	Pb	Zn
moy.	60	3	8		21	1	1	20			4	10	51	2	2	55	8	1	2	25

(1) : Jacob *et al.* (1985).

(2) : Joss & Baltensperger (1991).

(3) : Johnson *et al.* (1987).

(4) : Strasbourg (2-6 µm).

(5) : Strasbourg (5-8 µm).

sence du Fe dans l'atmosphère provient pour une grande part de l'industrie sidérurgique et pour une moindre part du sol (Parekh, 1990). Le Mn provient en majorité de l'industrie du fer (acierie, fonderie, ...) mais également des incinérateurs d'ordures ménagères et de la combustion du bois (Nriagu & Pacyna, 1988). Sur la figure 1 ont été tracées les concentrations en Fe en fonction des concentrations en Mn (Parekh, 1990) et à l'examen de cette figure, aucune corrélation entre les deux métaux ne peut être déduite. Il semble donc que le manganèse mesuré dans des échantillons de brouillards ne provienne pas exclusivement de l'industrie du fer même si de telles industries existent à la périphérie de Strasbourg.

Il semble donc que les concentrations en métaux mesurées dans les brouillards proviennent principalement en ce qui concerne le Zn et le Mn des émissions d'un incinérateur d'ordures ménagères et dans une moindre mesure de l'industrie sidérurgique.

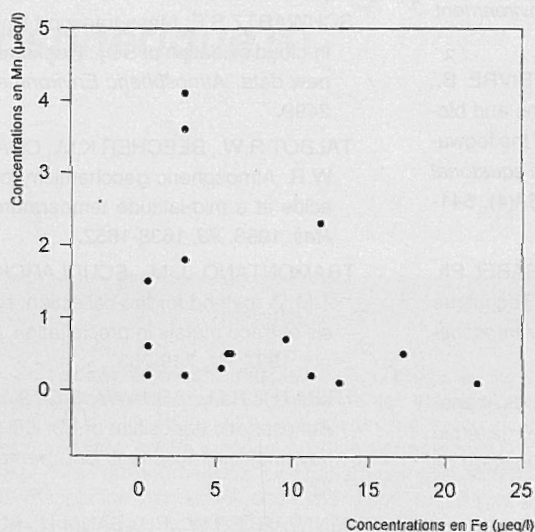


Figure 1
Concentrations en Fe en fonction des concentrations en Mn dans les échantillons de brouillards collectés en 1991.

IV. Conclusion

Les résultats présentés ici complètent ceux présentés auparavant (Millet *et al.*, 1993) et ont permis de montrer que la circulation automobile semble jouer un rôle important dans la composition chimique des brouillards collectés à Strasbourg puisque en général un rapport formate/acétate inférieur à 1 est observé. Cette étude montre également que le développement de l'essence à faible teneur en plomb a un effet sur les concentrations atmosphériques en plomb puisque bien que la circulation automobile soit importante à Strasbourg, les concentrations en plomb restent faibles.

L'étude des métaux comme le Zn et le Mn semble montrer que l'usine d'incinération d'ordures

ménagères a une forte influence sur la qualité des eaux de brouillards collectés à Strasbourg.

Les concentrations en fer mesurées proviennent probablement de l'industrie sidérurgique mais l'absence de corrélation entre le Fe et le Mn semble montrer que cette industrie n'a pas autant d'importance que l'usine d'incinération en ce qui concerne les émissions de métaux lourds dans l'atmosphère.

Remerciements

Ce travail a reçu le soutien financier de l'IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement). Les auteurs tiennent également à remercier le Dr G. Metzger pour avoir mis à leur disposition les collecteurs de brouillards qui ont été utilisés.

Bibliographie

- ANDREAE M.O., TALBOT R.W., ANDREAE T.W. & HARRISS R.C. Formic and acetic acid over central Amazon region, Brazil. 1. Dry season. *J. Geophys. Res.* 1988, 93(D2), 1616-1624.
- CZUCZWA J., LEUENBERGER Ch. & GIGER W. Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow. *Atmospheric Environment.* 1988, 22(5), 907-916.
- GROSJEAN D., TUAZON E.C. & FUJITA E. Ambient formic acid in California air : a comparison of two methods, Fourier transform infrared spectroscopy and alkaline Trap-liquid chromatography with UV detection. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24(1), 144-146.
- GREENBERG R.R., GORDON G.E., ZOLLER W.H., JACKO R.B., NEUENDORF D.W. & YORST K.J. Composition of particles emitted from the Nicosia municipal incinerator. *Environ. Sci. Technol.* 1978, 12, 1329-1332.
- HARTMANN W.R., ANDREAE M.O. & HELAS G. Measurements of organic acids over central Germany. *Atmospheric Environment.* 1989, 23(7), 1531-1533.
- JACOB D.J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxy monosulphate. *J. Geophys. Res.* 1986, 91, 9807-9866.
- JACOB D.J. & WOFSY S.C. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. *J. Geophys. Res.* 1988, 93(D2), 1477-1486.
- JOHNSON C.A., SIGG L. & ZOBRIST J. Case studies on the chemical composition of fogwater : the influence of local gaseous emissions. *Atmospheric Environment.* 1987, 21, 2365-2374.
- JOOS F. & BALTENSPERGER U. A field study on chemistry S(IV) oxidation rates and vertical transport during fog conditions. *Atmospheric Environment.* 1991, 26A, 217-230.
- KAUPPINEN E.I. & PAKKANEN T.A. Mass and trace element size distribution of aerosols by a hospital re-

- fuse incinerator. *Atmospheric Environment*. 1990, 24A, 423-429.
- KAWAMURA K. & KAPLAN I.R. Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and of samples. *Environ. Sci. Technol.* 1984, 56, 1616-1620.
- KAWAMURA K., N.G. L.-L. & KAPLAN I.R. Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. *Environ. Sci. Technol.* 1985, 19, 1082-1086.
- KEENE W.C., GALLOWAY J.N. & HOLDEN J.D. Measurements of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *J. Geophys. Res.* 1983, 88, 5122-5130.
- KEENE W.C. & GALLOWAY J.N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 1986, 91, 14466-14474.
- KUMAR N., KULSHRESHTA U.C., SAXENA A., KUMARI K.M. & SRIVASTAVA S.S. Effects of anthropogenic activity on formate and acetate levels in precipitation at four sites in Agra, India. *Atmospheric Environment*. 1993, 27B(1), 87-91.
- LACAUX J.-P., LOEMBA-NDEMBA J., LEFEVRE B., CROS B. & DELMAS R. Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the african equatorial forest. *Atmospheric Environment*. 1992, 26A(4), 541-551.
- MILLET M., WORTHAM H., METZIG G. & MIRABEL Ph. Analyse des brouillards en milieu urbain : I. Technique de prélèvement et charge ionique. *Pollution Atmosphérique* 1993, 137, 58-68.
- MILLET M. Composition chimique des brouillards et analyse des pesticides dans les phases liquide, gazeuse et particulaire de l'atmosphère. *Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur* 1994, 204 p.
- MOSELLO R. & TARTARI G.A. Formate and acetate in wet deposition at Pallanza (NW Italy) in relation to major ion concentrations. *Water, Air and Soil Pollution* 1992, 63, 397-409.
- MUNGER J.W., COLLET J. Jr., DAUBE B. Jr. & HOFFMANN M.R. Fogwater chemistry at Riverside, California. *Atmospheric Environment*, 1990, 24B, 185-205.
- NICHOLSON K.W. & BRANSON J.R. Lead concentrations in U.K. urban air. *Atmospheric Environment* 1993, 27B, 265-268.
- NRIAGU J.O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 1979, 279, 409-411.
- NRIAGU J.O. & PACYNA M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988, 333, 134-139.
- NORTON R.B. Measurements of formate and acetate in precipitation at Niwot ridge and Boulder, Colorado. *Geophys. Res. Lett.* 1985, 12(11), 769-772.
- PACYNA J.M. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 1984, 18, 41-50.
- PAREKH P.P. A study of manganese from anthropogenic emissions at a rural site in the eastern United States. *Atmospheric Environment* 1990, 24A, 415-421.
- PUXBAUM H., ROSENBERG C., GREGORI M., LANZERTORFER C., OBER E. & WINIWARTER W. Atmospheric concentrations of formic and acetic acids and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmospheric Environment* 1988, 22(12), 2841-2850.
- SCHWARTZ S.E. Mass-transport limitation to the rate of in-cloud oxidation of SO₂: Reexamination in the light of new data. *Atmospheric Environment* 1988, 22, 2491-2499.
- TALBOT R.W., BEECHER K.M., CHARRIS R. & COFER W.R. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperature site. *J. Geophys. Res.* 1988, 93, 1638-1652.
- TRAMONTANO J.-M., SCUDLARCK J.R. & CHURCH T.M. A method for the collection, handling, and analysis of trace metals in precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 749-753.
- TRIPATHI R.M., ASHAWA S.C. & KHANDEKAR R.N. Atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn in Bombay, India. *Atmospheric Environment* 1993, 27B, 269-273.
- WINIWARTER W., PUXBAUM H., FUZZI S., FACCHINI M.C., ORSI G., BELTZ N., ENDERLE K. & JAESCHKE W. Organic acid gas and liquid-phase measurements in Po valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus* 1988, 40B, 348-357.

Mots-clés

Acide formique ; acide acétique ; traceurs, métaux ; brouillard.