

# **Action 4.1.3 Evaluation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de mercure sur le bassin de la Seine et détermination de leurs origines**

Sam Azimi<sup>1</sup>, Vincent Rocher<sup>1</sup>, Loïc Beuvin<sup>1</sup>, Gilles Varrault<sup>1</sup>, Daniel Thévenot<sup>1</sup>

Jean-Louis Colin<sup>2</sup>, Cécile Rousseau<sup>2</sup>, Sylvain Triquet<sup>2</sup>, Marina Coquery<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (Cereve), Université Paris XII Val-de-Marne, 61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex

<sup>2</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris XII Val-de-Marne, 61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex

<sup>3</sup> INERIS, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte

<mailto:azimi@univ-paris12.fr>

PIREN-Rapport-413-2004-01-29.doc

1.	Introduction .....	2
2.	Matériels et méthodes .....	2
2.1.	Sites d'études des retombées atmosphériques .....	2
2.1.1	Eléments inorganiques .....	2
2.1.2	Mercure .....	3
2.2.	Procédures de collecte .....	3
2.2.1	Eléments inorganiques .....	3
2.2.2	Mercure .....	3
2.3.	Procédures analytiques des retombées atmosphériques .....	4
2.3.1	Eléments inorganiques .....	4
2.3.2	Mercure .....	5
2.4.	Collecte et traitement des échantillons de source .....	5
2.4.1	Sources émettrices considérées .....	5
2.4.2	Collecte des échantillons .....	6
2.4.3	Procédure analytique .....	7
2.4.4	Vérification de l'hypothèse de travail .....	7
3.	Résultats et discussions .....	8
3.1.	Flux de polluants .....	8
3.1.1	Evolution spatiale des éléments inorganiques .....	8
3.1.2	Evolution spatiale du mercure .....	11
3.1.3	Variation temporelle des éléments inorganiques .....	11
3.1.4	Variation temporelle du mercure .....	12
3.2.	Apports d'éléments sur le bassin de la Seine .....	12
3.2.1	Caractéristiques de la région Ile-de-France .....	12
3.2.2	Apports d'éléments inorganiques .....	13
3.2.3	Apports de mercure .....	15
3.3.	Signature des polluants .....	16
3.3.1	Détermination des outils d'identification .....	16
3.3.2	Application aux données de retombées atmosphériques .....	16
4.	Conclusions .....	18
5.	Remerciements .....	18
6.	Références .....	18

## 1. Introduction

Les composés atmosphériques, tels que les éléments inorganiques (Al, Ba, Cd, Cr, etc.) ou le mercure ont depuis longtemps été reconnus comme toxiques pour la santé et l'environnement (Galloway *et al.*, 1982 ; Landing *et al.*, 1998). Les flux d'émissions de ces éléments ont été considérablement réduits ces dernières années ce qui a engendré une baisse de la pollution atmosphérique à différentes échelles (Azimi *et al.*, 2003). Cependant, la pollution atmosphérique reste un problème majeur pour l'environnement dû à la présence de nombreuses sources fixes (usines thermiques, industries, chauffage urbains, etc.) et mobiles (trafic routier) (Bilos *et al.*, 2001). Suivant les différents types de sources (combustions à haute température, érosion, etc.), la composition et la taille des particules et leurs propriétés physiques et chimiques, ces polluants sont transportés à plus ou moins longue distance des sources et se déposent par voie sèche et humide (Lawlor et Tipping, 2003). Ainsi, la caractérisation des retombées atmosphériques totales (sèches et humides), associée à la conception d'outils d'identification des sources, devrait nous permettre l'identification des différentes origines de ces micropolluants.

Durant 18 mois, la teneur en éléments inorganiques contenue dans les retombées atmosphériques totales a été mesurée sur 6 sites de la région parisienne représentatifs des milieux résidentiels (1 site), industrialisés (3 sites) et semi-urbains (2 sites) pour la collecte des éléments inorganiques. Cette collecte a été complétée par l'estimation des flux de mercure sur deux sites, urbain (Créteil) depuis novembre 2002 et rural (Vouzon) depuis mars 2002. Dans un premier temps, les résultats obtenus nous ont permis d'étudier les variations spatiales des flux de retombées atmosphériques au sein de la région. Cette première étape a été complétée par l'étude des fluctuations saisonnières. Les flux annuels ainsi obtenus ont pu permettre l'estimation des quantités d'éléments se déposant sur la région parisienne, et par extrapolation, sur l'ensemble du bassin de la Seine. La seconde partie de notre travail fut consacrée à la recherche des signatures caractéristiques des différentes sources émettrices d'éléments inorganiques vers l'atmosphère. La collecte d'échantillons au niveau de ces dernières a permis de concevoir des outils d'aide à l'identification des origines. Ces derniers ont ainsi pu être appliqués aux données de retombées atmosphériques en vue de l'identification de leurs origines.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Sites d'études des retombées atmosphériques

#### 2.1.1 Eléments inorganiques

Les sites de collectes ont été choisis principalement en fonction de deux critères. Premièrement, les emplacements devaient être adaptés à la collecte des retombées atmosphériques, à savoir des espaces sans obstacles ni sources proches. En effet, ces facteurs influencent de façon considérable les quantités de polluants collectées (Tjell et Hovmand, 1980 ; Vukmirovic *et al.*, 1996), c'est pourquoi la collecte des retombées atmosphériques de polluants à des niveaux de traces doit être effectuée sur des zones dégagées. Deuxièmement, les sites choisis devaient être représentatifs du milieu d'étude, c'est à dire une zone fortement urbanisée, mais cependant permettre une étude de la variabilité spatiale des micropolluants. Pour ces raisons, six sites ont été choisis sur un axe est-ouest de 60 km de distance dans la région Ile-de-France (Figure 1).

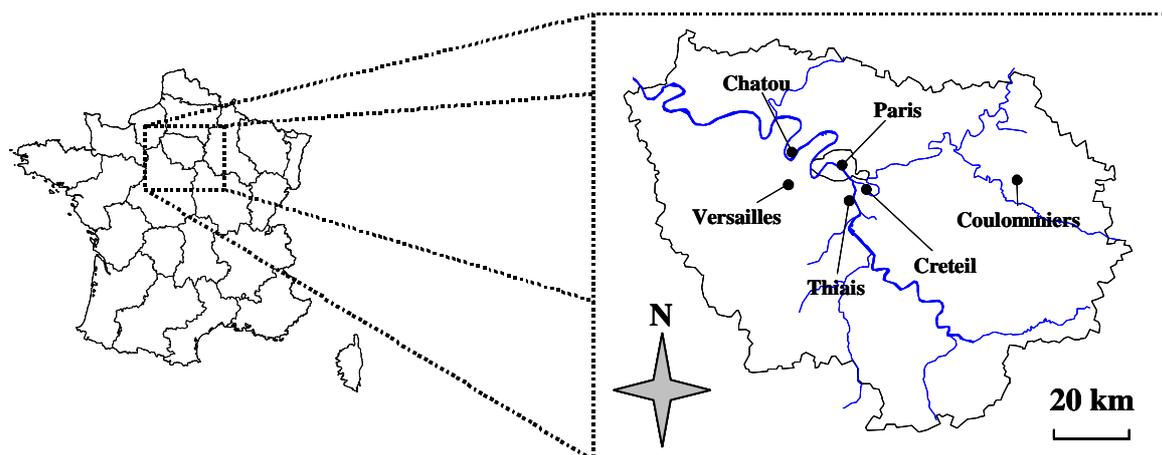


Figure 1. Sites de collecte des retombées atmosphériques d'éléments inorganiques en région parisienne.

Ces sites ont été placés sur un axe ouest - est entre Versailles et Coulommiers. Quatre de ces sites sont représentatifs du milieu urbain, c'est à dire proches des sources telles que le trafic routier et les activités anthropiques : Chatou (CHA, 02°09' N, 48°53' E), Paris (PAR, 02°21' N, 48°51' E) et Créteil (CRE, 02°27' N, 48°47' E), le site de Thiais (THI, 02°23' N, 48°45' E), sensiblement plus éloigné de ce types de sources étant représentatif des zones résidentielles. 2 sites, Versailles (VER, 02°08' N, 48°48' E) et Coulommiers (COU, 03°05' N, 48°48' E) ont été choisis de par leur éloignement de ce type de sources et représentent des milieux semi-urbains.

### 2.1.2 Mercure

Deux sites de collecte ont été retenus, à Créteil représentatif du milieu urbain et à Vouzon dans la forêt domaniale de La motte Beuvron (47°39'N, 02°06'E) représentatif d'un milieu rural non perturbé.

## 2.2. Procédures de collecte

### 2.2.1 Eléments inorganiques

Les retombées atmosphériques totales en vue de l'analyse des éléments inorganiques ont été collectées de juillet 2001 à novembre 2002 à l'aide d'un entonnoir en téflon (12 cm de diamètre) placé sur un flacon en polyéthylène (5L). Cet ensemble a été placé dans un tube en PVC, à 2 m au-dessus du sol, durant des périodes de 28 jours. Avant chaque mise en place, les flacons sont remplis avec 50 ml d'acide nitrique dilué à 10 % ( $\text{HNO}_3$  65% Suprapur, Merck) dans de l'eau ultra pure (18,2 M $\Omega$  Milli-Q, Millipore S.A.) afin de dissoudre la majorité des particules récoltées durant la période de collecte. A la fin de cette période, l'entonnoir est rincé avec 100 ml d'eau acidifiée (1%) afin de récupérer la majorité des particules adsorbées. L'ensemble du matériel est remplacé à la fin de chaque période de collecte.

### 2.2.2 Mercure

Le dispositif utilisé pour la collecte du dépôt total (dépôt sec et humide), est constitué d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique auquel est vissé un capillaire et un flacon récepteur de 500 mL. Tous ces éléments sont en téflon. L'usage du capillaire permet de prévenir en même temps la diffusion du mercure gazeux vers l'extérieur et l'adsorption de mercure gazeux environnant au site de collecte. Le collecteur est disposé à l'abri de la lumière dans un tube PVC. Une couronne anti-oiseaux, composée de pics en PVC, vient chapoter le statif du collecteur. Les prélèvements ont lieu sur le site de façon hebdomadaire avec un remplacement systématique complet du dispositif de collecte. En salle de lavage, le matériel neuf est laissé durant trois semaines dans  $\text{HNO}_3$  50%, il est ensuite décontaminé dans des bains d' $\text{HCl}$  10% (réservés au mercure) pendant 5 jours puis rincé à l'eau osmosée et rentré

en salle blanche. Là, il est rincé plusieurs fois à l'eau milli-Q et rempli d'eau milli-Q acidifiée par HCl UpA à 1% puis les flacons ainsi préparés sont scellés dans des sacs en PET pour stockage. Après trois semaines, ils sont décontaminés et aptes à la collecte. Les flacons sont rincés 3 fois à l'eau milli-Q, remplis de 50 mL d'une solution d'eau milli-Q acidifiée à HCL UpA 1%. Chaque collecteur, constitué d'un entonnoir avec un tamis en téflon, et d'un capillaire a subi le protocole de lavage des flacons en salle de lavage et a séjourné 3 jours dans de l'eau du robinet. Juste avant le départ sur le terrain, il est rincé à l'eau du robinet et mis à sécher sous hotte. Tout le matériel est emballé dans deux sacs en PET thermo soudés et emmené sur le terrain.

## 2.3. Procédures analytiques des retombées atmosphériques

### 2.3.1 Eléments inorganiques

Dans l'ensemble du travail, et concernant l'ensemble des éléments inorganiques étudiés, nous avons seulement pris en compte ceux contenus dans la fraction acido-soluble des particules, les quantités contenues dans les fractions les plus réfractaires étant négligées. Néanmoins, dans le cas de Al, Si et Fe, la fraction insoluble à également été prise en compte puisque dans ce dernier cas, il apparaît une quantité majoritaire d'éléments contenue dans cette fraction (Colin et al., 1990).

#### ➤ Fraction acido-soluble

Après chaque période de collecte, les échantillons ont été acidifiés à pH 1 afin de dissoudre la quasi-totalité des particules d'origine anthropique. En effet, des travaux antérieurs ont montré que les proportions dissoutes obtenues étaient identiques en comparant la digestion acide des échantillons (acides nitrique et perchlorique) et une acidification à pH 1, dans le cas des retombées atmosphériques (Garnaud *et al.*, 1999) de particules anthropiques (Sandroni et Migon, 2002). Ces échantillons ont ensuite été filtrés à 0,45 µm avant d'être stockés à l'obscurité à 4°C.

Les échantillons de retombées atmosphériques sont analysés avec une torche à plasma à détection optique (ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000) possédant un nébuliseur ultrasonique et une torche axiale. Ces deux éléments permettent l'obtention de limites de détection suffisamment basses pour la détermination des éléments traces (Desboeufs *et al.*, 2003). Un contrôle de la qualité des analyses a été effectué, durant ce travail, avec l'analyse de blancs de laboratoire (eau ultra pure acidifiée), de blancs de terrain (eau de rinçage des entonnoirs) et de 2 échantillons certifiés présentant des matrices similaires aux retombées atmosphériques : (a) NIST 1643d: "Trace elements in water", U.S. Department of commerce; (b) SPS – SW1 batch 105: "surface water", Spectra pure standards. Les résultats de ces étapes de validation ont été présentés par ailleurs (Azimi *et al.*, 2003).

#### ➤ Fraction insoluble

Les filtres sont analysés par la fluorescence X qui est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide (Losno et al., 1987). En effet, lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X caractéristique des éléments présents est émise par ce dernier. Ce mode d'analyse non destructif, réalisable dans la pratique pour tous les éléments à partir du bore (Z=5), a été effectué durant ce travail dans le but de quantifier l'Al, Fe, Si et Pb. Les trois premiers éléments étant majoritairement dans la fraction insoluble, cette étape était nécessaire afin de quantifier ces éléments dans leur totalité. Dans le cas du Pb, il ne s'agissait que d'une vérification afin de savoir si la totalité de cet élément, majoritairement anthropique (Pacyna et Graedel, 1995), a bien été dissoute lors de l'acidification à pH 1. Les résultats étant tous inférieurs à la limite de détection de l'appareil pour cet élément confirmant notre hypothèse, nous n'avons présenté que la fraction acido-soluble du plomb.

### 2.3.2 Mercure

Les analyses de mercure ont été réalisées à l'IFREMER jusqu'en octobre 2002 et à l'INERIS depuis novembre 2002. L'analyse du mercure dans les échantillons de retombées totales est effectuée par spectrométrie de fluorescence atomique après pré-concentration sur piège d'or (CVAFS, EPA Méthode 1631 Révision D). Cette méthode permet de mesurer des concentrations de mercure allant de 0,5 à 100 ng/L. La limite supérieure peut être dépassée en sélectionnant un volume d'échantillon plus faible ou en calibrant le domaine d'analyse sur une plus grande échelle. La limite de détection est de 0,2 ng/L.

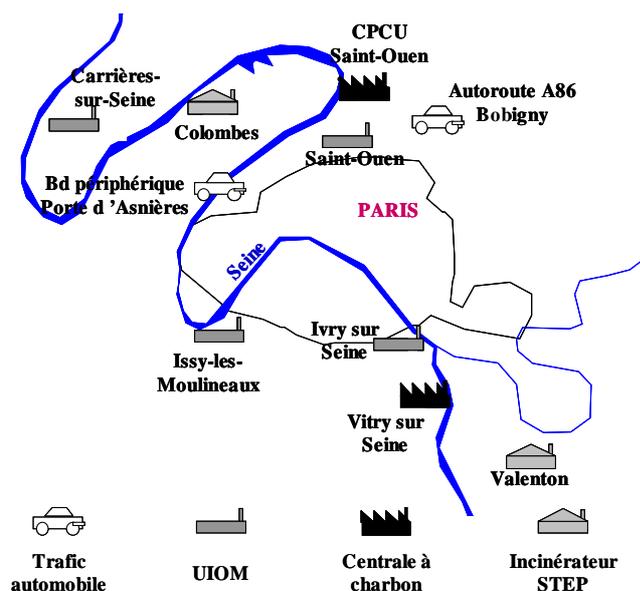
Avant analyse, un aliquote de 130 mL est prélevé et le mercure qu'il contient est oxydé en Hg (II) à l'aide de BrCl. Après une nuit d'oxydation, 60 mL de l'échantillon oxydé sont transférés dans le récipient d'analyse, on y ajoute du SnCl<sub>2</sub> qui réduit le Hg (II) en mercure élémentaire volatil. Le mercure élémentaire est séparé de la solution par un bullage d'argon. Il est collecté sur un piège en or, désorbé thermiquement et mélangé à un courant de gaz inerte qui le conduit dans la cellule du spectromètre pour détection. Les pièges de sable doré sont constitués de tubes de verre en quartz remplis d'adsorbant doré (sable revêtu d'une fine couche d'or). Le piège de pré-concentration est chauffé à 500°C sous un flux d'argon. Ceci permet de dissocier le mercure du piège et de l'envoyer dans le piège analytique, qui est chauffé à son tour. Le mercure libéré à l'état de vapeur traverse la cellule d'un spectrophotomètre en fluorescence atomique où il est détecté. Le calcul de la concentration se fait à partir de la hauteur du pic.

## 2.4. Collecte et traitement des échantillons de source

Le travail mené en parallèle à l'étude des retombées atmosphériques fut la collecte et l'analyse d'échantillons provenant des principales sources d'émission atmosphérique de particules. Etant dans l'incapacité de considérer l'ensemble de ces sources, un choix a été fait afin de ne prendre en considération que les plus importantes (Pacyna et Graedel, 1995 ; Weckwerth, 2001).

### 2.4.1 Sources émettrices considérées

Le trafic automobile, les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), les centrales à charbon (CC) et les usines d'incinérations des boues provenant des stations d'épuration (UISTEP) ont été choisis afin de constituer un premier panel d'échantillons. Ces quatre types de sources ont été choisis dans la région Ile de France, en proche banlieue parisienne (Figure 2).



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

Figure 2. Sites de collectes des émissions des principales sources d'éléments inorganiques en région parisienne

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

#### 2.4.2 Collecte des échantillons

Considérant le trafic automobile, les échantillons ont été obtenus par la collecte des particules contenues dans l'atmosphère confinée de tunnels routiers. Cette méthode de collecte est apparue comme représentative des émissions dues au trafic routier (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001). En ce qui concerne les sources fixes, étant donnée l'impossibilité de collecter les émissions en sortie de cheminée, nous avons dû procéder à la collecte des cendres volantes récupérées au niveau des dépoussiéreurs en amont des émissions. La Figure 3 présente le principe de ce procédé.

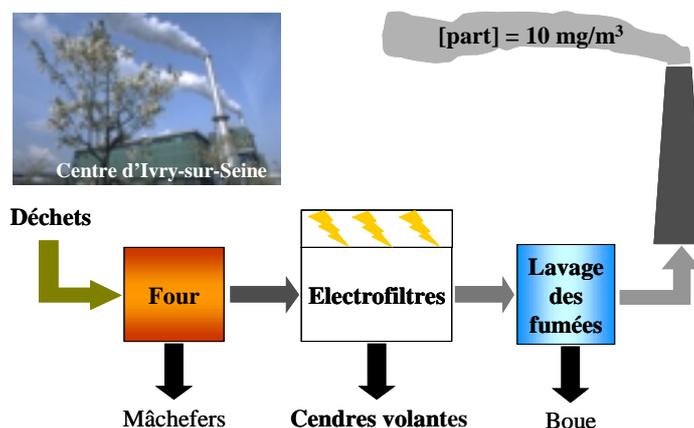


Figure 3. Collecte des échantillons des sources émettrices fixes, cas de l'usine d'incinération d'Ivry-sur-Seine.

Avant d'être rejetées dans l'atmosphère, les fumées subissent une filtration. Cette action permet la récupération de 99 % des particules sous forme de cendres volantes. Ainsi, notre hypothèse de travail a été de considérer que ces cendres volantes avaient la même distribution en éléments inorganiques que les particules émises vers l'atmosphère. L'ensemble des échantillons obtenus a été présenté dans le Tableau 1.

Tableau 1. Ensemble des échantillons de sources obtenues avec les origines

Sources	Types d'échantillons	Origine	N	
Trafic urbain	Particules sur filtres	Tunnel A86 Bobigny - Drancy	10	
		Tunnel périphérique Courcelles	7	
UIOM	Cendres volantes	Syctom - Ivry sur Seine	3	
		Syctom - Saint Ouen	3	
		Syctom - Issy les Moulineaux	2	
		SITRU - Carrières sur Seine	2	
		SITRU - Carrières sur Seine	2	
		Cendres volantes	3	
Centrales thermiques	Cendres volantes de charbon colombien	C.P.C.U - Saint Ouen	3	
		CTC - Vitry sur Seine	2	
		Cendres volantes de charbon colombien polonais	CTC Vitry sur Seine	2X2
			Cendres volantes de charbon Afrique du Sud	CTC Vitry sur Seine
UISTEP	Cendres volantes	SIAAP de Colombes	4	
		SIAAP de Valenton	3	

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

A chaque fois, 4 répliqués de ces échantillons ont été traités et analysés afin de prendre en considération leur hétérogénéité. De plus, afin d'évaluer les apports terrigènes, nous avons prélevé sur les sites qui nous le permettaient (Versailles, Chatou, Coulommiers) des échantillons de sol afin de prendre en compte cet apport dans nos outils d'identification. Ces échantillons ont subi le même traitement que les particules anthropiques.

#### 2.4.3 Procédure analytique

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

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

La solution ainsi obtenue est transvasée dans un flacon en polyéthylène de 100 ml, préalablement pesé afin de déterminer la quantité finale de minéralisat qui sera analysé. Ce dernier est ensuite conservé à 4 °C avant l'analyse. Le protocole analytique utilise un ICP-AES varian Vista MPX axial et fonctionnant en mode simultané.

#### 2.4.4 Vérification de l'hypothèse de travail

Concernant les sources fixes, étant donnée l'impossibilité d'échantillonner les particules en sortie de cheminée, nous avons collecté les particules récupérées sur les dépoussiéreurs en posant l'hypothèse que ces dernières avaient la même distribution en éléments inorganiques que les particules émises vers l'atmosphère. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons obtenu des données d'une

centrale thermique à charbon. Il nous a été possible donc de comparer les distributions en éléments inorganiques émis par les fumées et celles des cendres volantes retenues par le dépoussiéreur. La Figure 4 représente la distribution en éléments métalliques des particules émises par une centrale thermique à charbon (CTC) comparée à celle des cendres volantes associées. Ces échantillons ont été collectés et analysés par la centrale thermique. Cette figure a été complétée par la distribution en éléments métallique obtenue lors de l'analyse des échantillons de cendres volantes provenant d'une centrale différente traités et analysés par nos soins. Dans tous les cas, nous avons représenté les écart types respectifs des moyennes calculées.

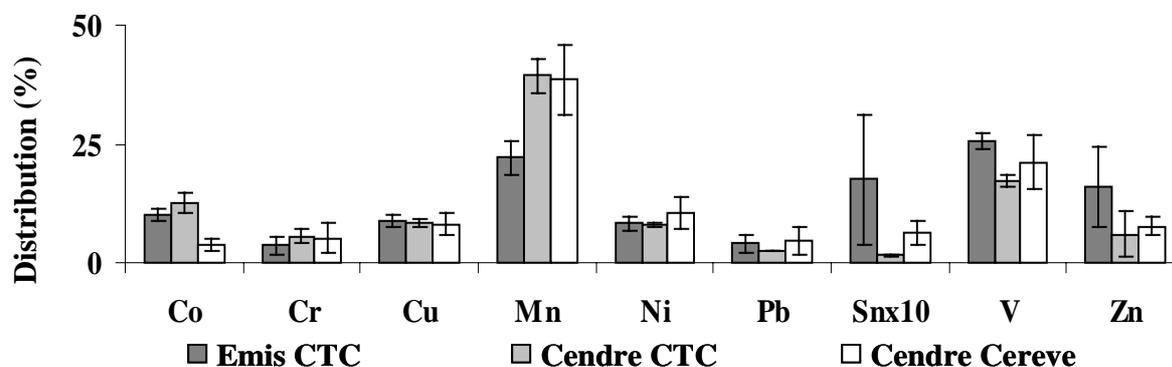


Figure 4. Distributions métalliques moyennes obtenues dans les particules émises vers l'atmosphère (Emis CTC, n=2) et dans les particules collectées dans les électrofiltres (Cendre CTC, n=2) dont les données nous ont été fournies comparées à celles des cendres volantes collectés à différentes dates et sur différents sites par nos soins (Cendre Cereve, n=8) avec représentation des écart types.

Considérant les résultats des cendres volantes et des particules émises par la même centrale thermique (émis CTC et filtre CTC), une similarité des distributions apparaît pour la majorité des éléments. En effet, exceptés le Mn et le Sn, les compositions métalliques obtenues dans les cendres volantes et dans les particules émises sont identiques, nous permettant de valider notre hypothèse de départ, nous permettant ainsi de considérer nos échantillons de cendre volantes comme représentatifs des émissions des sources fixes. Afin d'étendre la portée de ces résultats, nous avons également comparé les distributions de ces particules de cendre volante avec celle des particules analysées par nos soins. A l'exception du Co et du Sn, les distributions sont identiques entre ces deux séries d'échantillons, nous permettant de conclure à la similarité des distributions de cendres volantes de deux centrales thermiques différentes.

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1. Flux de polluants

##### 3.1.1 Evolution spatiale des éléments inorganiques

En considérant maintenant les données de retombées atmosphériques mensuelles obtenues entre janvier et novembre 2002, nous avons calculé les flux annuels d'Al, Si et Fe sur les six sites de la région Ile-de-France en considérant la fraction totale (Figure 5).

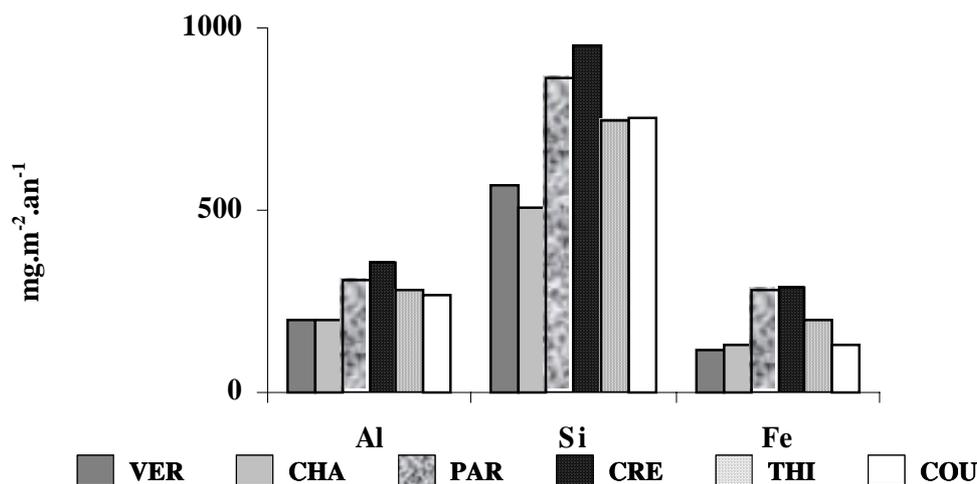


Figure 5. Flux de déposition annuel ( $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) d'Al, Si et Fe dans la fraction totale (Acido-soluble et insoluble) en région parisienne.

Trois groupes de sites se distinguent. A l'exception d'une valeur (le flux de Fe à Coulommiers), les distinctions entre les groupes apparaissent comme significatives ( $\alpha = 0,01$ ). Ainsi, le premier groupe, composé des sites de Versailles-Chatou présente des flux de retombées totales d'Al, Si et Fe respectivement de 201-196 ; 567-510 et 117-134  $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . En calculant la moyenne entre ces deux valeurs pour chacun des éléments, il apparaît que les flux obtenus pour ce groupe sont inférieurs à la moyenne des flux déterminés pour le second groupe composé de Paris et Créteil. Le facteur d'augmentation calculé entre les deux séries de valeurs est égal à 1,7 ; 1,7 et 2,3 respectivement pour l'Al, Si et Fe. Le dernier groupe, comprenant les sites de Thiais et Coulommiers, possède des valeurs de flux de retombées atmosphériques compris entre les valeurs de flux des deux précédents groupes. Une exception apparaît dans le cas du Fe pour lequel le flux de Coulommiers est équivalent aux flux des sites composant le premier groupe (Versailles et Chatou). Cette distribution géographique des flux de retombées atmosphériques, centrée sur les deux sites les plus urbanisés, permet de constater un apport anthropique non négligeable de ces éléments dans cette région alors que ces éléments sont généralement considérés comme majoritairement d'origine terrigène (Kim *et al.*, 2000). De plus, ces résultats semblent indiquer que l'émission de ces trois éléments près des sites de Paris et de Créteil influence les retombées atmosphériques des sites les plus à l'est du fait de la direction des vents dominants de la région qui sont d'ouest (Garban *et al.*, 2002).

La Figure 6 représente les flux annuels d'éléments inorganiques sur les six sites de la région parisienne dans la fraction acido-soluble. Ces éléments ont été séparés par ordre de grandeur afin de faciliter la lecture des figures. Les distributions des quantités de retombées atmosphériques sont majoritairement centrées sur le site de Paris. Les flux de déposition présentent les valeurs les plus fortes sur le site de Paris et décroissent suivant l'ordre Paris > Créteil > Chatou et Thiais > Versailles et Coulommiers dans la plupart des cas. Afin d'évaluer l'amplitude des flux extrêmes, nous avons calculé, pour chaque élément, le rapport entre le flux le plus élevé et le plus faible. Quel que soit l'élément considéré, ce rapport est compris entre 2 et 6 montrant une amplitude relativement faible sur l'ensemble de la région.

Une exception apparaît dans le cas du Mn qui semble se comporter comme l'Al, Si et Fe, c'est-à-dire avec une distribution centrée sur le site de Créteil. Néanmoins, dans ce dernier cas l'amplitude de variation reste du même ordre de grandeur que pour les autres éléments. Le site de Coulommiers présente également deux cas particuliers puisque les flux de Cd ( $52 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) et de Ni ( $867 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) sont relativement élevés, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que ceux déterminés sur les sites de Chatou et Thiais. Ces résultats nous permettent de constater que les valeurs de flux déterminées dans la région parisienne sont du même ordre de grandeur que celles des autres régions fortement urbanisées tels Bordeaux, Belgrade (Yougoslavie) ou Hong Kong (Chine) (Maneux *et al.*, 1999 ; Vukmirovic *et al.*, 1997 ; Wong *et al.*, 2003).

Contrairement au cas des éléments traces, les éléments majeurs se distinguent les uns des autres en fonction de leur distribution. Le Ca, Mg et le S se comportent comme les éléments métalliques avec des valeurs de flux élevées sur le site de Paris, décroissant sur les autres sites. Le Na se comporte comme Al, Si, Fe et Mn et possède une valeur de flux maximale à Créteil (846  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) alors que les autres sites présentent des valeurs de flux similaires entre eux. Et enfin, il apparaît deux éléments, le K et le P, qui possèdent des distributions atypiques avec des flux élevés à Chatou et Thiais. Dans ce dernier cas, un apport biologique semble être à l'origine de cette distribution puisque ces éléments sont émis par ce type de sources (Higgins *et al.*, 2003 ; Woods *et al.*, 2002), fortement présentes sur ces deux sites. Plus généralement, deux hypothèses peuvent être émises concernant l'origine des éléments dont les flux sont centrés sur Paris et Créteil :

- ✓ chacun des six sites possède des sources émettrices de ces éléments avec des flux d'émissions plus importants près des sites de Paris et de Créteil, engendrant l'augmentation des flux de déposition sur ces deux sites ;
- ✓ une ou plusieurs sources sont localisées près de Paris et de Créteil avec des flux d'émissions prépondérantes sur toute la région, influençant de façon dégressive en fonction de la distance des sites placés autour, les flux de retombées atmosphériques.

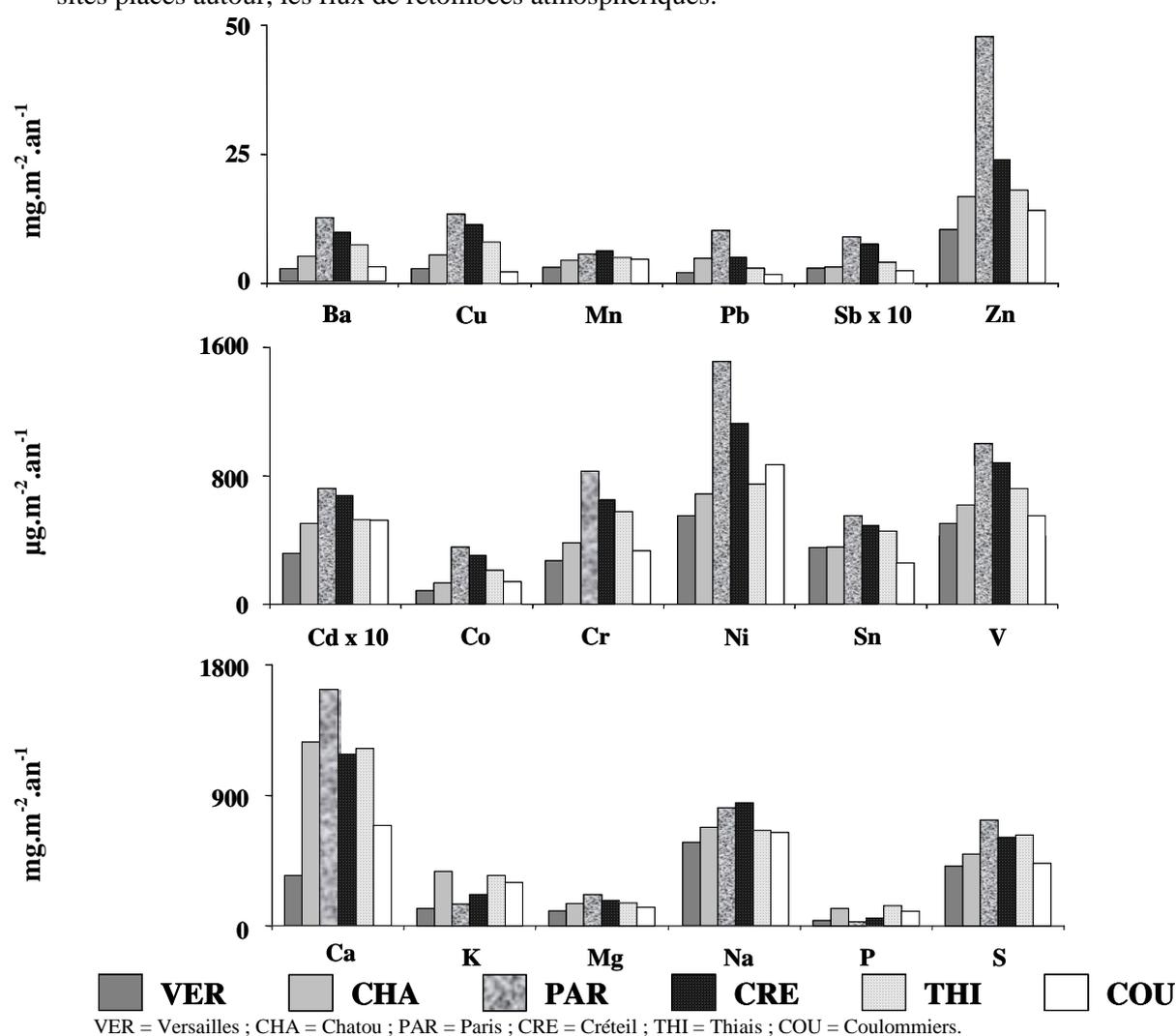


Figure 6. Flux de déposition annuel ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  ou  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) dans la fraction acido-soluble d'éléments inorganiques en région parisienne.

### 3.1.2 Evolution spatiale du mercure

Les deux sites révèlent des flux de dépôt caractéristiques de leurs environnements respectifs avec un ordre de grandeur entre le milieu urbain observé à Créteil ( $27 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) et la situation de fond à Vouzon ( $3.5 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

### 3.1.3 Variation temporelle des éléments inorganiques

Afin d'étudier les variations temporelles des éléments inorganiques, nous avons représenté les flux de retombées atmosphériques ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) sur les six sites de collecte de la région parisienne entre juillet 2001 (J) et novembre 2002 (N) pour le Cr et entre janvier (J) et novembre (N) 2002 pour le Si (Figure 7). Ces flux ne tiennent compte que de la fraction acido-soluble.

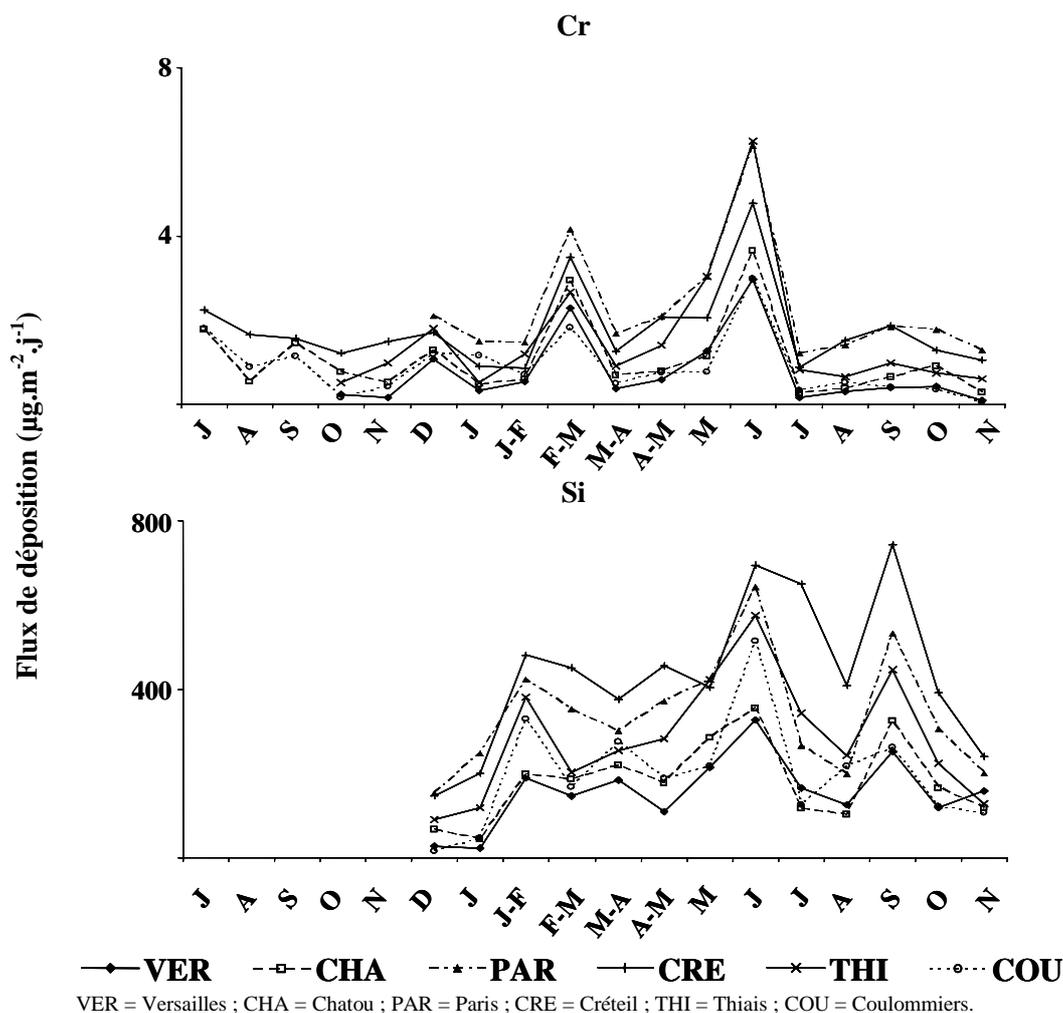


Figure 7. Evolutions temporelles des flux des fractions acido-soluble ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) de Cr et de Si en région parisienne de juillet 2001 (J) à novembre 2002 (N).

L'étude des fluctuations temporelles des retombées totales ne montre aucune variation significative par rapport aux saisons. Néanmoins, d'autres causes de variations des flux de dépôt semblent exister puisque les flux varient de facteurs compris entre 5 et 35 pour le Cr et de 4 à 30 pour le Si suivant les sites. Ces valeurs montrent ainsi que les variations sont du même ordre de grandeur à l'échelle de la région parisienne pour chacun de ces 2 éléments. De plus, les fluctuations sont similaires quel que soit le site de collecte considéré dans le cas du Cr et dans une moindre mesure dans celui du Si. Le même résultat est apparu pour les autres éléments, le cas du Sn étant semblable à celui du Si. Le même résultat est apparu pour les autres éléments, le cas du Sn étant semblable à celui du Cr alors que le Si est représentatif du comportement des autres éléments étudiés (Al, Ba, Ca, Cd,

Co, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, V, Zn). Ces résultats montrent le comportement similaire des masses d'air, vecteur atmosphérique de ces éléments, sur l'ensemble de la région d'étude.

### 3.1.4 Variation temporelle du mercure

Les flux de mercure ont été suivis sur Vouzon de mars à décembre 2002. Ils sont relativement constants tout au long de l'année, ne révélant pas de variation saisonnière marquée. Les flux observés sur Créteil de novembre 2002 à décembre 2003 varient de façon beaucoup plus importante, certainement en réponse à des sources multiples non encore identifiées. Cette forte variabilité rend encore très aléatoire toute tentative d'extrapolation de ces résultats à l'ensemble du bassin.

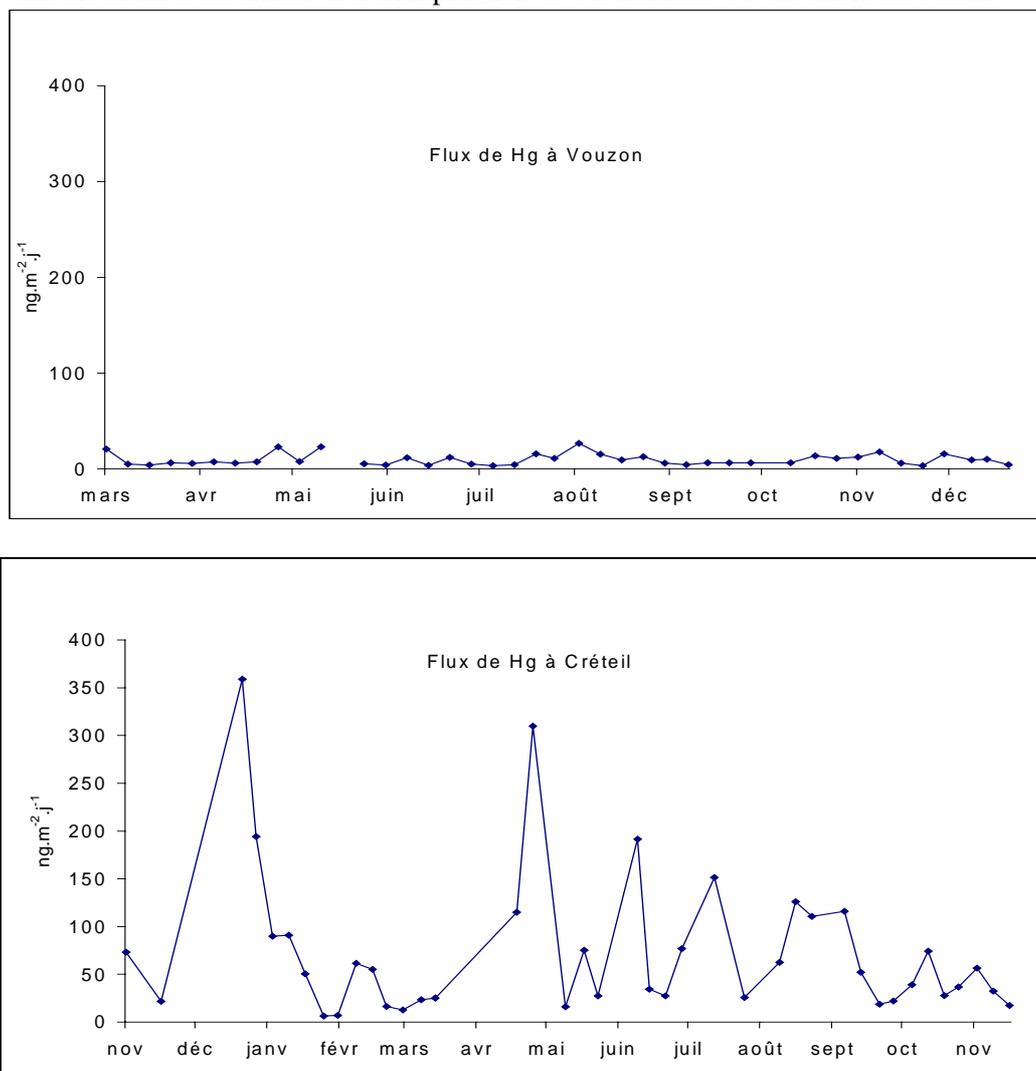


Figure 8 : Evolution temporelle des flux de dépôt de mercure ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) à Vouzon de Mars à Décembre 2002 et à Créteil de Novembre 2002 à Décembre 2003.

## 3.2. Apports d'éléments sur le bassin de la Seine

### 3.2.1 Caractéristiques de la région Ile-de-France

Sur les 12 072 km<sup>2</sup> que compte cette région, 79,2 % sont des espaces naturels, agricoles ou forestiers, soit un total de 9 559 km<sup>2</sup>, et 20,8 % sont des espaces urbanisés (2 513 km<sup>2</sup>) (tableau 2). Au sein des espaces urbanisés, les espaces urbains construits représentent 1 868 km<sup>2</sup>, soit 15,5 % du total régional. Les espaces urbains ouverts et non construits (parcs, jardins, terrains sportifs, etc.) couvrent 646 km<sup>2</sup>, soit 5,3 % du total régional. Cependant, la répartition des espaces naturels et urbains est inversée entre la zone centrale (Paris et petite couronne) et les quatre départements de grande

couronne. En effet, la zone centrale est urbanisée à 84,5 % et possède 15,5 % d'espaces naturels, agricoles ou boisés alors que la grande couronne compte seulement 16,5 % d'espaces urbains.

Tableau 2. Occupation du sol en Ile-de-France (km<sup>2</sup>) en 1999 (Henin et al., 2001)

Zones	Surface occupée (km <sup>2</sup> )
Forestières/ parcs naturels	2 850
Autre rurales / Eaux	375
Agricoles	6 333
Urbaines imperméables	1 789
Urbaines perméables	725

Dans un but de simplification de l'occupation des sols, dans le cas des zones urbaines, nous avons procédé à la distinction des zones perméables et imperméables. Le premier groupe comprend les espaces tels les parcs, jardins, espaces sportifs ouverts, terrains vacants, cimetières et chantiers alors que le second comprend tous les types de construction (habitats, industries, routes, etc.) contribuant à l'imperméabilisation des sols. Ces deux types de zones urbaines occupent une superficie équivalente à celle des zones boisées avec des occupations respectives de 2514 et 2850 km<sup>2</sup>. Ainsi, c'est une surface majoritairement agricole qui recouvre la région Ile-de-France avec une superficie totale de 6300 km<sup>2</sup>.

### 3.2.2 Apports d'éléments inorganiques

#### ➤ En région Ile-de-France

Le Tableau 3 présente les quantités d'éléments inorganiques qui se déposent sous forme acido soluble sur la région parisienne en fonction de mode d'occupation des sols. Afin d'obtenir ces estimation, nous avons considéré la moyenne des flux annuels déterminés sur les sites de Versailles et de Coulommiers comme représentatif des zones rurales, forestières et agricoles. La moyenne des flux annuels obtenus sur les sites de Chatou, Paris, Créteil et Thiais a été considérée comme représentatif des apports sur les zones urbaines.

Tableau 3. Quantités d'éléments inorganiques sous forme acido-soluble déposées par type d'occupation des sols en Ile-de-France.

	Occupation du sol					Ile-de-France		
	Forestier/ parc naturel	Autre rurale / Eaux	Agricole	Urbaine imperméable	Urbaine perméable	Rural	Urbain	
<b>t.an<sup>-1</sup></b>	Na	1726	227	3836	1338	542	5790	1880
	S	1201	158	2669	1099	445	4029	1545
	Ca	1473	194	3274	2368	960	4941	3328
	K	588	77	1307	485	197	1973	682
	Mg	325	43	722	314	127	1090	441
	Si*	676	89	1 501	597	242	2 266	839
	Fe*	1 834	241	4 076	1 621	657	6 151	2 278
	P	192	25	427	152	61	645	213
	Al*	412	54	915	510	207	1 380	717
	Zn	35	5	77	48	19	116	67
	Mn	11,0	1,4	24,3	9,6	3,9	37	13
	Cu	7,3	1,0	16,1	17,1	6,9	24	24
	Pb	5,5	0,7	12,3	10,3	4,2	19	14
	Ba	5,4	0,7	12,1	10,5	4,3	18	15
	Sr	5,0	0,7	11,1	7,5	3,0	17	11
<b>kg.an<sup>-1</sup></b>	Ti	2638	347	5862	4337	1758	8847	6095
	Ni	2022	266	4492	1820	738	6780	2557
	V	1504	198	3342	1443	585	5044	2028
	Rb	1629	214	3620	997	404	5464	1401
	Sn	862	113	1915	823	334	2891	1157
	Sb	768	101	1707	1064	431	2576	1495
	Cr	852	112	1892	1086	440	2856	1527
	Zr	374	49	832	557	226	1256	782
	Co	311	41	690	445	180	1042	625
	Li	147	19	326	181	73	493	255
	Ag	155	20	344	139	56	519	195
	Cd	120	16	266	109	44	402	153

\* ces éléments sont évalués dans la fraction totale des particules à savoir acido-soluble et insoluble

Considérant les quantités se déposant en Ile-de-France, il apparaît les mêmes ordres de grandeurs en milieu urbain, agricole ou forestier. Ainsi, les flux de dépositions sur la région sous forme acido-soluble sont de l'ordre de 5-12 tonne par an suivant les sites pour le Pb et atteignent 118-262 et même 150-334 tonne par an dans les cas du Al et Fe. Les éléments les plus importants en quantités de déposition sont le Na, S et Ca pour lesquels les flux de déposition dépassent le millier de tonne par an sur ces types de sol.

#### ➤ Extrapolation à l'échelle du bassin

Le Tableau 4 représente les flux de déposition des éléments inorganiques sous forme acido-soluble sur l'ensemble du bassin de la Seine ainsi que les flux de certains métaux mesurés à l'estuaire du bassin de la Seine, à Poses (Meybeck, 2002). Ainsi, en élargissant le champ d'investigation à l'ensemble du bassin de la Seine, qui possède une superficie cinq fois plus grande que la région Ile-de-France, les quantités estimées dans les zones rurales sont de l'ordre de 10 fois supérieures. Dans ce cas, les flux de déposition en zone urbaine ne représentent plus que 10 % des quantités totales avec une superficie de 4 % du bassin. L'ampleur et l'importance des flux de retombées atmosphériques totales sur l'Ile-de-France mais surtout, sur la totalité du bassin de la Seine, apparaissent clairement lorsqu'ils sont comparés aux flux métalliques de la Seine à l'estuaire du bassin, situé à Poses (Meybeck, 2002).

Rapport PIREN Seine 2003 : Action 4.1.3

Tableau 4. Estimation des quantités d'éléments inorganiques sous forme acido-soluble ( $t.an^{-1}$ ) déposées sur l'ensemble du bassin de la Seine et des flux à l'estuaire du bassin de la Seine à Poses.

	Urbain (2 500 km <sup>2</sup> )	Rural (62 500 km <sup>2</sup> )	Total bassin Seine (65 000 km <sup>2</sup> )	Flux à l'estuaire de la Seine (Meybeck, 2002)
Na	1 869	37 862	39 731	
S	1 536	26 344	27 881	
Ca	3 309	32 308	35 617	
K	678	12 900	13 578	
Mg	439	7 127	7 566	
Si*	2 265	40 224	42 489	
Fe*	713	9 025	9 738	27608
P	212	4 216	4 428	
Al*	834	14 817	15 651	39499
Zn	66	760	826	333
Mn	13	240	254	576
Cu	24	159	183	89
Pb	14	121	135	87
Ba	15	119	134	
Sr	10	109	120	
Ti	6	58	64	
Ni	3	44	47	32
V	2	33	35	
Rb	1	36	37	
Sn	1	19	20	
Sb	1	17	18	
Cr	2	19	20	100
Zr	0,8	8,2	9,0	
Co	0,6	6,8	7,4	7,9
Li	0,3	3,2	3,5	
Ag	0,2	3,4	3,6	
Cd	0,2	2,6	2,8	1,8

\* ces éléments sont évalués dans la fraction totale des particules à savoir acido-soluble et insoluble

La comparaison des flux annuels de retombées atmosphériques et des flux dans la Seine à Poses nous permet de distinguer trois groupes d'éléments. Le premier groupe comprend les éléments Al, Fe, Mn et Cr pour lesquels les flux à Poses sont supérieurs aux retombées atmosphériques. Ces éléments présentent des flux à Poses supérieurs d'un facteur respectivement 2,5 ; 3 ; 2 et 5 aux retombées atmosphériques. Le Co est un éléments a part puisque ces flux sont identiques à Poses et dans les retombées atmosphériques sur le bassin. Enfin, le dernier groupe, composé du Cd, Cu, Ni, Pb et Zn, présente des flux de retombées atmosphériques supérieurs respectivement d'un facteur 1,5 ; 1,8 ; 1,4 ; 1,4 et 2,3 aux flux déterminés à Poses. Toutefois, ces comparaisons ne peuvent donner lieu à des relations de causes à effets entre les flux de retombées atmosphériques et les flux de métaux dans la Seine à l'estuaire du bassin. D'une part, ces flux sont essentiellement déposés sur les sols, la surface des rivières ne représentant que 0,5 % de la surface totale du bassin et, d'autre part, les modes d'accumulation et de transfert dans les sols dépendent de nombreux facteurs. De ce fait, il ne nous est pas possible d'estimer quantitativement la contribution des particules déposées par les retombées atmosphériques aux flux de la Seine. Néanmoins, le résultat qui découle de ces observations est l'accumulation de ces métaux lourds au sein des différents compartiments de la biosphère entre l'atmosphère et l'estuaire du bassin de la Seine.

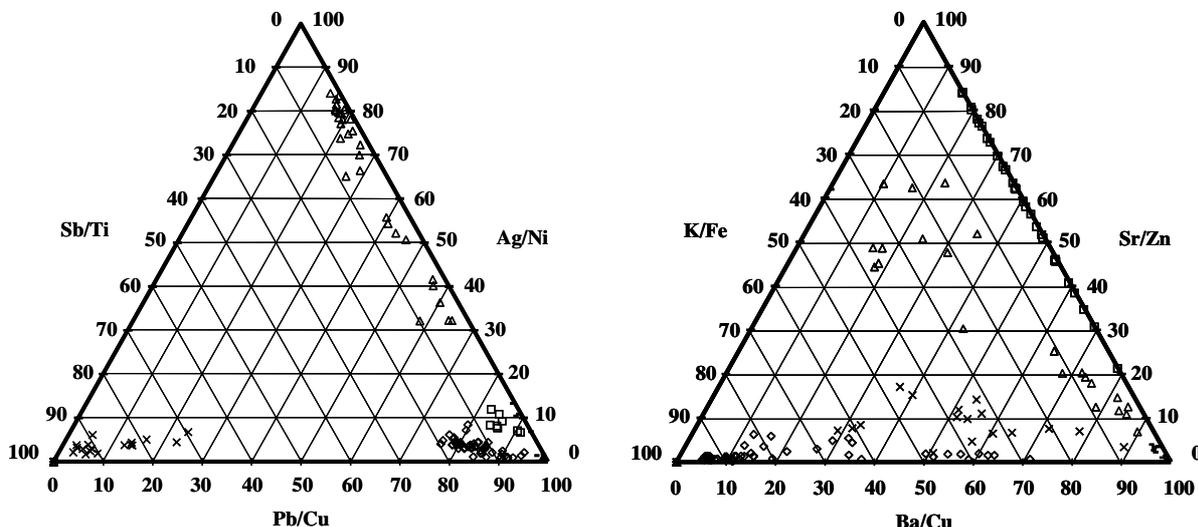
### 3.2.3 Apports de mercure

Compte tenu de la forte variabilité des flux observés en milieu urbain, nous ne pouvons quantifier pour l'instant que les apports de mercure en situation de fond qui seraient de l'ordre de 0.2  $t.an^{-1}$  en assimilant la zone rurale du bassin de la Seine telle qu'elle a été définie précédemment à cette situation de fond.

### 3.3. Signature des polluants

#### 3.3.1 Détermination des outils d'identification

La Figure 9 présente les diagrammes ternaires obtenus à partir des résultats des échantillons provenant des sources d'éléments inorganiques.



Pour les sources : UIOM = usines d'incinération d'ordures ménagères ; Trafic = trafic automobile ; UISTEP = usines d'incinération de boues de stations d'épuration ; CTC = centrales thermiques à charbon ; Terre = échantillons de sol.

◇ UIOM    × trafic    △ UISTEP    □ CTC    - terre

Figure 9. Diagrammes ternaires obtenus à partir des ratios calculés pour chaque échantillon de source considéré.

La construction de ces diagrammes a nécessité le choix de trois ratios pour lesquels une distribution a été calculée. La représentation sur le diagramme se fait par la part d'intervention (%) de chaque ratio pour un échantillon. Ainsi, un ratio porte ou représente un certain pourcentage d'un échantillon donné. Ainsi, un premier trio, constitué par Ag/Ni, Sb/Ti et Pb/Cu permet la distinction des éléments provenant des UISTEP et du trafic automobile par rapport aux autres sources. En effet, le ratio Sb/Ti n'engendre aucune influence marquée sur les échantillons des UISTEP alors qu'il porte pour plus de 70 % les échantillons du trafic automobile, les autres sources étant toutes portées pour plus de 75 % par le ratio Pb/Cu. Le second diagramme regroupant les ratios Sr/Zn, K/Fe et Ba/Cu permet, de distinguer les apports des UIOM des échantillons de sol et des CTC alors que les deux sources précédemment décrites ne sont plus identifiables de façon claire. Dans ce second cas, les échantillons des CTC varient en fonction des ratios Sr/Zn et Ba/Cu, ceux des UIOM en fonction des ratios K/Fe et Ba/Cu alors que les échantillons de sol sont portés pour plus de 90 % par le ratio Ba/Cu seul, ne subissant aucune variation par rapport aux deux autres ratios. Ainsi, l'association de ces deux diagrammes permet une identification de l'origine d'un échantillon provenant de l'une de ces sources.

#### 3.3.2 Application aux données de retombées atmosphériques

Nous avons injecté les valeurs de retombées atmosphériques obtenues par une collecte hebdomadaire, de trois sites dans les deux diagrammes ternaires définis précédemment. La Figure 1010 présente la répartition des ces données pour chacun des diagrammes tels que la première colonne représente le diagramme défini par Ag/Ni, Sb/Ti, Pb/Cu et la deuxième colonne représente le diagramme défini par Sr/Zn, K/Fe, Ba/Cu.

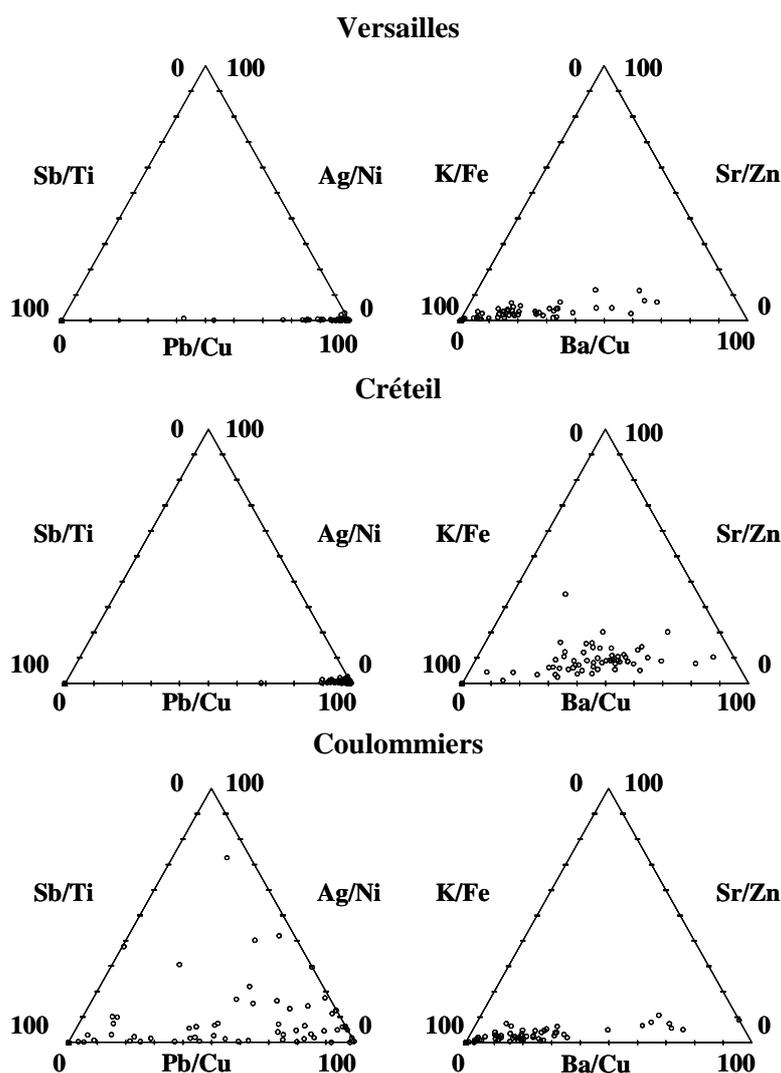


Figure 10. Répartition des données de retombées atmosphériques des sites de collecte de Versailles, Créteil et Coulommiers pour chacun des diagrammes : la colonne 1 représente le diagramme défini par Ag/Ni, Sb/Ti, Pb/C et la colonne 2 celui défini par Sr/Zn, K/Fe, Ba/Cu.

A l'exception du diagramme Ag/Ni, Sb/Ti, Pb/Cu à Coulommiers, l'ensemble des diagrammes présente des distributions identiques. Ce premier résultat reflète l'impact similaire des différentes sources sur les trois sites, bien que moins marqué à Coulommiers. En considérant maintenant le premier diagramme défini par Ag/Ni, Sb/Ti, Pb/Cu, les données de retombées atmosphériques sont portées de 0 à 60 % par le ratio Sb/Ti et de 40 à 100 % par le ratio Pb/Cu à Versailles. Ces mêmes valeurs définies pour le site de Créteil sont respectivement de 0 à 35 % et 75 à 100 %. Pour ces deux sites, le ratio Ag/Ni comptant pour moins de 5 % dénote une absence ou du moins une très faible influence des émissions de boues de stations d'épuration sur les particules de retombées atmosphériques. Cette conclusion n'est pas applicable au site de Coulommiers qui présente une grande amplitude de valeurs, comprises entre 0 et 80 %, pour le ratio Ag/Ni.

Le diagramme défini par Sr/Zn, K/Fe et Ba/Cu est plus unanime puisque les trois sites montrent la même distribution. Ainsi, la faible part du ratio Sr/Zn, inférieure à 15 % à Versailles et Coulommiers et inférieure à 40 % à Créteil montre la faible influence des émissions des centrales thermiques à charbon et des usines d'incinération de boues de station d'épuration à Versailles et Coulommiers. Cette influence semble cependant plus marquée sur le site de Créteil qui se trouve à proximité de telles sources. De plus, quel que soit le site considéré, les fortes variations par rapport au ratio K/Fe, respectivement de 30 à 100 %, de 10 à 100 % et de 20 à 100 % à Versailles, Créteil et

Coulommiers, mais également par rapport au ratio Ba/Cu, respectivement de 0 à 70, de 10 à 90 et de 0 à 80 % à Versailles, Créteil et Coulommiers, montrent une influence combinée des usines d'incinération d'ordures ménagères et/ou du trafic automobile.

## **4. Conclusions**

L'étude quantitative des flux de déposition d'éléments inorganique et de mercure en région parisienne et au sein du bassin de la Seine nous a permis la source majoritairement anthropique de ce type d'éléments et d'évaluer les flux de retombées atmosphériques sur l'ensemble du bassin. Ainsi, concernant les éléments inorganiques, la variation similaire des flux sur l'ensemble des sites de la région parisienne indique l'influence des mêmes masses d'air sur la région. Grâce à l'ensemble de ce réseau de collecte nous avons également évalué les quantités de déposition sur le bassin de la Seine. En comparaison, avec les flux déterminés à l'estuaire de la Seine à Poses, trois groupes d'éléments sont apparus. Le premier groupe, composé d'Al, Fe et dans une moindre mesure Mn et Cr pour lesquels les flux dans la Seine sont supérieurs. Le second groupe, composé du Co qui présente des flux identiques entre les retombées atmosphériques sur le bassin et ceux contenus dans la Seine. Et enfin le troisième groupe, comprenant les métaux lourds tels que Cd, Cu, Ni, Pb et Zn qui ont des flux atmosphériques supérieurs. Dans ce dernier cas, une accumulation semble à l'origine de cette différence. L'étude quantitative sur Hg a montré un net accroissement, d'un ordre de grandeur, entre les flux mesurés en milieu rural non perturbé et le milieu urbain. Les premières observations en milieu rural indiquent un flux relativement constant sans cycle saisonnier marqué, qui devrait nous permettre une estimation raisonnable des flux sur le bassin de la Seine en ce qui concerne ses zones rurales et forestières. Par contre la forte variabilité observée en milieu urbain sur le site de Créteil rend illusoire ce genre d'opération et nécessite de documenter davantage les zones urbaines et semi urbaines par des sites de mesure supplémentaires.

Dans un second temps, la mise en place d'outils d'identification, sous la forme de deux diagrammes ternaires composés de trois ratios chacun, Ag/Ni - Sb/ti - Pb/Cu d'une part et Sr/Zn - K/Fe - Ba/Cu d'autre part, nous a permis de constater que l'origine principale des éléments inorganiques contenus dans les retombées atmosphériques des zones urbaines et semi-urbaines de la région parisienne était une combinaison des émissions automobiles et des usines d'incinérations d'ordures ménagères. Néanmoins, l'augmentation du nombre d'échantillons de sources émettrices apparaît comme une nécessité afin d'élargir le panel d'origines identifiables et d'augmenter le nombre d'outils d'aide à l'identification.

## **5. Remerciements**

Ce travail a donné lieu à de nombreuses collaborations tant sur le plan analytique que concernant l'obtention des échantillons de sources atmosphériques de particules. Ainsi, les auteurs tiennent à remercier M. Cossa (IFREMER), Mme Bon Nguyen et M. Losno (LISA), mais également M. Célaudon et M. Malec (Direction de la Voirie et des déplacements de la ville de Paris), M. Clément (Compagnie Parisienne du Chauffage Urbain), M. Perrot, M. Boudjenane et Mme Ovion (Direction des Déplacements et des Equipement du 93 – service S.M.T), M. Poli (Syndicat Intercommunal pour le Traitement des Résidus Urbains de la Boucle de la Seine), Mme Salagnac et M. Fromonot (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) et M. Lefebvre (SYndicat interCommunal pour le Traitement des Ordures Ménagères).

## **6. Références**

Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R. et Colin J.-L. (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*, 308, 247-254.

- Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N. et Rodriguez Presa M.J. (2001). Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*, 111, 149-158.
- Colin J.L. , Jaffrezou J.L. et Gros J.M. (1990). Solubility of major species in precipitations: factors of variation. *Atmos. Environ.*, 24, 537-544.
- Desboeufs K.V., Losno R. et Colin J.L. (2003). Performance of inductively coupled plasma-multichannel based emission spectrometry in ultra-clean environment, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 567-573.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16, 1677 - 1700.
- Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M. et Ollivon D. (2002). Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, 36, 5395-5403.
- Garnaud S. (1999). Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de doctorat : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 393 p.
- Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, 235, 235-245.
- Henin M., Awada F. et Foulard S. (2001). L'occupation du sol en Ile-de-France aujourd'hui, premier bilan du MOS 1999. Note rapide n°282 : Mode d'occupation du sol, Institut d'Aménagement et d'urbanisme de la région d'Ile-de-France, Vol 3, 6 p.
- Higgins M.K., Demir M. et Tate C.G. (2003). Calnexin co-expression and the use of weaker promoters increase the expression of correctly assembled Shaker potassium channel in insect cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1610, 124-132.
- Kim G., Scudlark J.R. et Church T.M. (2000). Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment*, 34, 3437-3444.
- Landing W.M., Guentzel J.L., Gill G.A., Pollman C.D., Lindberg S.E., Petersen G. et Keeler G. (1998). Methods for measuring mercury in rainfall and aerosols in Florida. *Atmospheric environment*, 32, 909-918.
- Lawlor A.J. et Tipping E. (2003). Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. *Environmental Pollution*, 121, 153-167.
- Losno R., Bergametti G. et Mouvier G. (1987) Determination of optima conditions for atmospheric aerosol analysis by X-ray fluorescence. *Envir. Technol. Lett.*, 8, 77-86
- Maneux E., Grousset F.E., Buat-Menard P., Lavaux G., Rimmelin P. et Lapaquellerie Y. (1999). Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: The Arcachon Lagoon (France). *Water, Air, & Soil Pollution*, 114, 95-120.
- Meybeck M. (2002). Evolution temporelle de la contamination : des améliorations significatives dans "Métaux lourds : des bilans en mutation". Thévenot, Meybeck et Lestel (ed.). Rapport de synthèse du programme PIREN-Seine, février 2002, pp. 60-72.
- Pacyna J.M. et Graedel T.E. (1995). Atmospheric emissions inventories: status and prospects. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20, 265-300.
- Sandroni V. et Migon C. (2002). Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. *Chemosphere*, 47, 753-764.
- Sternbeck J., Sjodin A. et Andreasson K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.
- Tjell J.C. et Hovmand M.F. (1980). FAO European Cooperative Research Network on Trace Elements, Atmospheric Trace Element Deposition. Technical University of Denmark Engineering, Lyngby, pp. 8.
- Vukmirovic Z., Marendic Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. et Novakovic L.A. (1997). Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. *Water, air and soil pollution*, 93, 137-156.
- Vukmirovic Z., Rajsic S., Markovic D., Unkasevic M., Novakovic V. et Tomasevic M. (1996). Deposition of Lead, oxidant and NO<sub>2</sub> to Linden Leaves in Belgrade in 1993 and 1994. *Proceeding of EUROTRAC symposium*, 367-371.

*Rapport PIREN Seine 2003 : Action 4.1.3*

- Weckwerth G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35, 5525-5536.
- Wong C.S.C., Li X.D., Zhang G., Qi S.H. et Peng X.Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 37, 767-776.
- Woods H., Perkins M.C., Elser J.J. et Harrison J.F. (2002). Absorption and storage of phosphorus by larval *Manduca sexta*. *Journal of Insect Physiology*, 48, 555-564.