

Répartition des micropolluants sur les particules atmosphériques, dans l'air et les retombées

Elodie Guigon^{1*}, Fabrice Alliot¹, Sira Traoré¹

¹ UMR METIS 7619, Sorbonne Université, CNRS, EPHE, PSL, 75005 Paris

* elodie.guigon@upmc.fr

Résumé

En 2022, deux campagnes de prélèvements d'air, de particules et de retombées atmosphériques ont été réalisées sur Paris et Boissy-le-Châtel. Les premiers résultats de ces campagnes montrent que la contamination en phtalates, HAP et PCB dans l'air et les retombées atmosphériques sont similaires à celles observées lors de la phase 6 (2010-2014). Les concentrations en PBDE tendent en revanche à diminuer.

Les prélèvements de particules en fonction de leur diamètre aérodynamique montrent que les particules les plus fines sont majoritaires et qu'elles supportent une charge en polluants également plus importante.

Points clefs

- ✓ *Les concentrations en micropolluants dans l'atmosphère sont similaires à celles de 2010-2014.*
- ✓ *La répartition des particules en fonction de leur diamètre n'est pas homogène.*
- ✓ *Les teneurs et concentrations en micropolluants associées aux particules varient en fonction du diamètre des particules.*

Abstract

In 2022, two sampling campaigns for air, particles and atmospheric deposition were carried out in Paris and Boissy-le-Châtel. The initial results of these campaigns show that the contamination of phtalates, PAHs and PCBs in the air and atmospheric deposition are similar to those observed during phase 6 (2010-2014). The concentrations of PBDEs tend to decrease.

The sampling of particles according to their aerodynamic diameter shows that the finest particles are in the majority and that they also carry a greater load of pollutants.

Key points

- ✓ *The micropollutant concentrations in the atmosphere are similar to those of 2010-2014.*
- ✓ *The distribution of particles according to their diameter is not homogeneous.*
- ✓ *The levels and concentrations of micropollutants associated with particulate matter vary according to the diameter of the particles.*

Introduction

La contamination des rivières par les micropolluants organiques est observée dès l'amont des cours d'eau. En l'absence de sources de pollution sur ces bassins versants, cette contamination peut être apportée par le transport atmosphérique de ces polluants depuis des zones où ils sont émis (principalement en milieu urbain) et leurs dépôts par les retombées atmosphériques (Blanchard et al., 2007 ; Chevreuil et al., 1996 ; Garban et al., 2002 ; Gateuille et al., 2014 ; Teil et al., 2004).

Les processus à l'origine de la contamination des retombées atmosphériques sont encore aujourd'hui mal identifiés (Guigon et al., 2020). Cette pollution proviendrait en partie des micropolluants en phase gazeuse, mais les échanges à l'équilibre entre les micropolluants en phase gazeuse de l'air et les aérosols liquides (composant les nuages) n'expliquent pas la totalité de la contamination. Les particules atmosphériques peuvent également jouer un rôle puisque celles-ci contiennent aussi des micropolluants adsorbés. Des études récentes montrent que la charge en certains polluants varie en fonction de la taille des particules, or cette taille peut également influencer le transfert des particules dans les retombées atmosphériques (Hassanvand et al., 2015 ; Kaupp et McLachlan, 1999 ; Ma et al., 2014).

L'objectif de cette action est double : d'une part, améliorer la compréhension des processus à l'origine de la contamination des retombées atmosphériques à partir des particules, et d'autre part, effectuer un bilan de la contamination de l'air et des retombées au cours d'une année afin d'évaluer les flux de polluants apportés par les retombées et leur évolution.

Ce rapport présente les premiers résultats de cette action.

1. Campagnes de prélèvements et méthode d'analyse

Au cours du premier semestre 2022, deux campagnes de prélèvements ont été réalisées sur Paris (Site Airparif P13) et sur Boissy-le-Châtel (site d'INRAE, 77) du 10 janvier au 21 février 2022 et du 19 avril au 30 mai 2022. Chaque campagne comprend trois prélèvements successifs de 15 jours à l'aide d'une pompe équipée d'une cartouche d'adsorbant et d'un porte-filtre pour les mesures dans l'air (phase gazeuse et particulaire) ; et d'un pluviomètre en inox et un bidon en aluminium pour les retombées atmosphériques. Ces dispositifs ont été décrits précédemment (Moreau-Guigon et al., 2016). Afin d'étudier la répartition des micropolluants sur les particules atmosphériques, des prélèvements complémentaires ont été effectués à Paris à l'aide d'un impacteur en cascade (Moudi NR 110). Ce dispositif permet de prélever 11 fractions de particules selon leur diamètre aérodynamique de 18 μm à $<0,056 \mu\text{m}$. Trois prélèvements de 3 à 4 jours ont été réalisés au début de chaque campagne.

Les échantillons d'air, de retombées atmosphériques et de particules ont ensuite été extraits à l'aide de solvants puis analysés par chromatographie gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse selon Laborie et al. (2016). Cette méthode permet de rechercher une soixantaine de micropolluants : 7 phtalates, 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 6 polybromodiphényles éthers (PBDE), 7 polychlorobisphényles (PCB), 7 pyréthrinoides, 5 composés organochlorés, 4 parabènes, 2 alkylphénols et 2 muscs.

Seuls les résultats pour les phtalates, les HAP, PCB, PBDE et les 5 composés organochlorés sont disponibles pour ce rapport.

2. Concentrations dans l'air et les retombées

À Paris, les concentrations en somme de phtalates, HAP, PCB et PBDE varient de 0,6 ng/L (PBDE) à 2 600 ng/L (phtalates) dans les retombées atmosphériques sur les deux campagnes (Figure 1) et de 0,07 ng/m³ (PCB) à 29 ng/m³ (phtalates) dans l'air (phase gazeuse et particulaire) (Figure 2). La répartition des familles de micropolluants et les concentrations sont similaires à celles observées sur la période 2010-2014 (Moreau-Guigon et al., 2016). En effet, les phtalates sont la famille de composés dominante avec des concentrations souvent supérieures d'un ordre de grandeur par rapport aux HAP. Comme en 2010-2014, la concentration moyenne en phtalates dans les retombées atmosphériques était de 2 350 ng/L alors que celle des HAP était de

150 ng/L. Ensuite vient la famille des PCB puis des PBDE avec des concentrations proches du ng/L. Les concentrations en PBDE dans l'air en hiver étaient inférieures aux limites de quantification. Il semblerait ainsi que la contamination de l'air par les PBDE ait diminué par rapport à la précédente période. En 2010-2014, les concentrations en PBDE étaient 0,002 ng/m³ en moyenne sur l'année, cette valeur est aussi proche des limites de quantification, mais la fréquence de quantification était de ~ 90%. Cela sera à confirmer avec les prochaines campagnes prévues en 2022-2023.

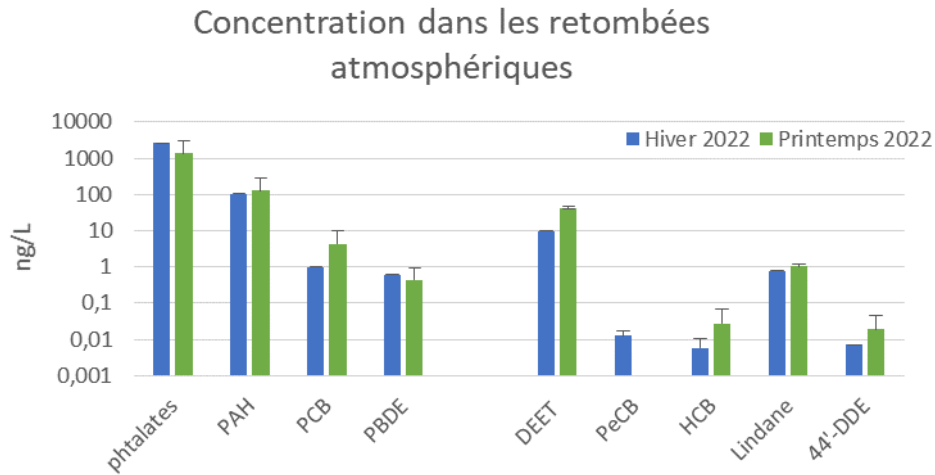


Figure 1. Concentrations en micropolluants dans les retombées atmosphériques à Paris (ng/L, échelle logarithmique).

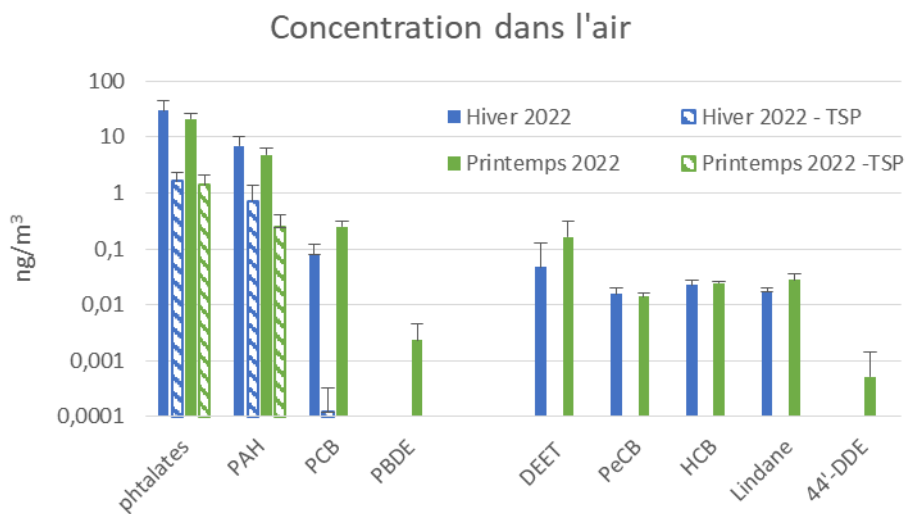


Figure 2. Concentrations en micropolluants dans l'air et dans les particules (TSP) à Paris (ng/m³, échelle logarithmique).

On remarque aussi la présence de DEET, un répulsif antimoustique, dans l'air et les retombées atmosphériques. Ce composé n'avait pas été recherché en 2010-2014, mais sa présence dans l'air avait été relevée par Laborie et al. (2016) et confirmée par la suite dans d'autres régions françaises (Atmo Hauts-de-France, 2017 ; Atmo Picardie, 2016). Dans les retombées atmosphériques, sa concentration varie de 10 ng/L en moyenne en hiver à 40 ng/L au printemps, son usage en tant que répulsif lorsque les moustiques se manifestent à nouveau pourrait expliquer cette variation de concentration entre les deux campagnes. La présence de cette molécule dans l'air et dans les retombées a été observée en milieu urbain aux États-Unis (Ferrety et al., 2018) et à Rome (Balducci et al., 2012).

Les autres composés organochlorés détectés sont des produits interdits depuis de nombreuses années et sont des Polluants Organiques Persistants (POP) comme les PCB. Les concentrations de ces composés dans l'air sont d'ailleurs très faibles (0,01 ng/m³) et proches de la limite de quantification (variant entre 0,001 et 0,003

ng/m³ pour ces composés). Les faibles concentrations dans l’air comme dans les retombées atmosphériques correspondent au bruit de fond de la contamination qui perdure en Europe (Halse et al., 2011).

3. Répartition des micropolluants sur les particules atmosphériques

Le prélèvement des particules atmosphériques en fonction de leur taille aérodynamique montre que la répartition de la quantité de particules n’est pas homogène (Figure 3). Au cours des deux premières campagnes, la fraction fine correspondant aux particules de diamètre inférieur à 2,5 µm (PM2.5) représente 65 % des PM10 (particules inférieures à 10 µm) et les particules de diamètre moyen de 0,56 µm représentent à eux seuls 16 % en moyenne des PM10.

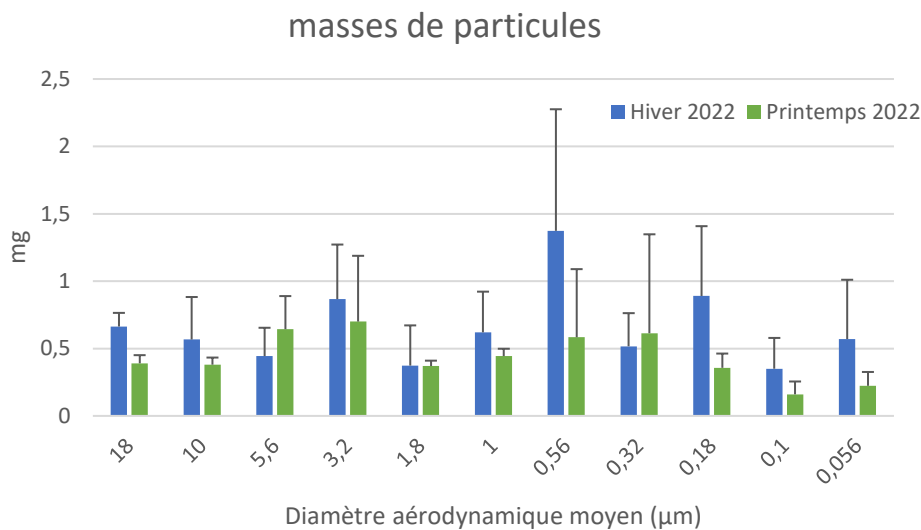
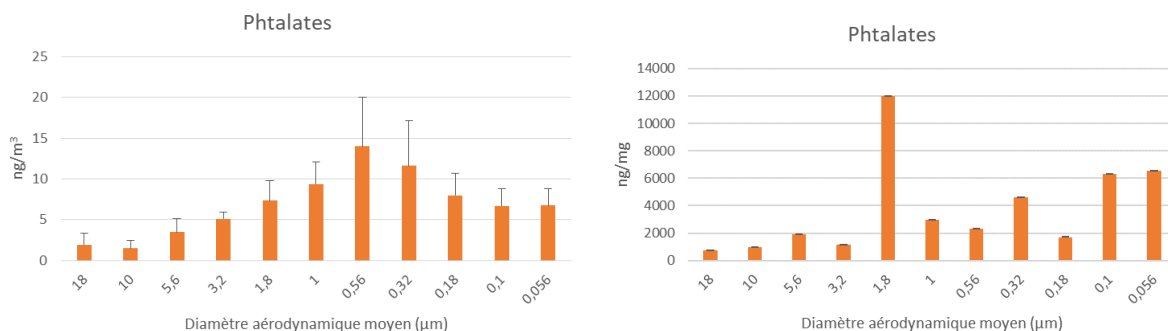


Figure 3 : Répartition des masses de particules en fonction du diamètre aérodynamique moyen des particules en hiver et au printemps à Paris

Les micropolluants ont pu être quantifiés sur l’ensemble des fractions. La répartition des micropolluants sur ces particules n’est également pas homogène que ce soit en concentration (ng/m³) ou en teneur (ng/mg). Les phtalates et les PCB montrent un pic de teneur pour le diamètre 1,8 µm, alors que les teneurs en HAP varient de quelques ng/mg pour les particules supérieures à 1,8 µm à plusieurs dizaines de ng/mg pour les particules les plus fines, majoritairement dominées par les HAP de haut poids moléculaire (Figure 4). Pour les concentrations en ng/m³, la variabilité des masses de particules modifie cette répartition. Les phtalates et les HAP ont alors un pic de concentration au niveau des particules de diamètre 0,56 µm, en accord avec les masses de particules prélevées, tandis que les PCB présentent une répartition plus homogène. Celle-ci peut s’expliquer par des concentrations plus faibles. Ces premiers résultats sont en accord avec la littérature. Ma et al. (2014) ont ainsi observé que les phtalates étaient principalement associés aux particules fines. De même, Zhang et al. (2020) montrent également que les HAP sont émis majoritairement avec les particules fines, mais dans l’air, les HAP de faible poids moléculaire se répartissent davantage sur les particules grossières (de diamètre entre 2,5 et 10µm).



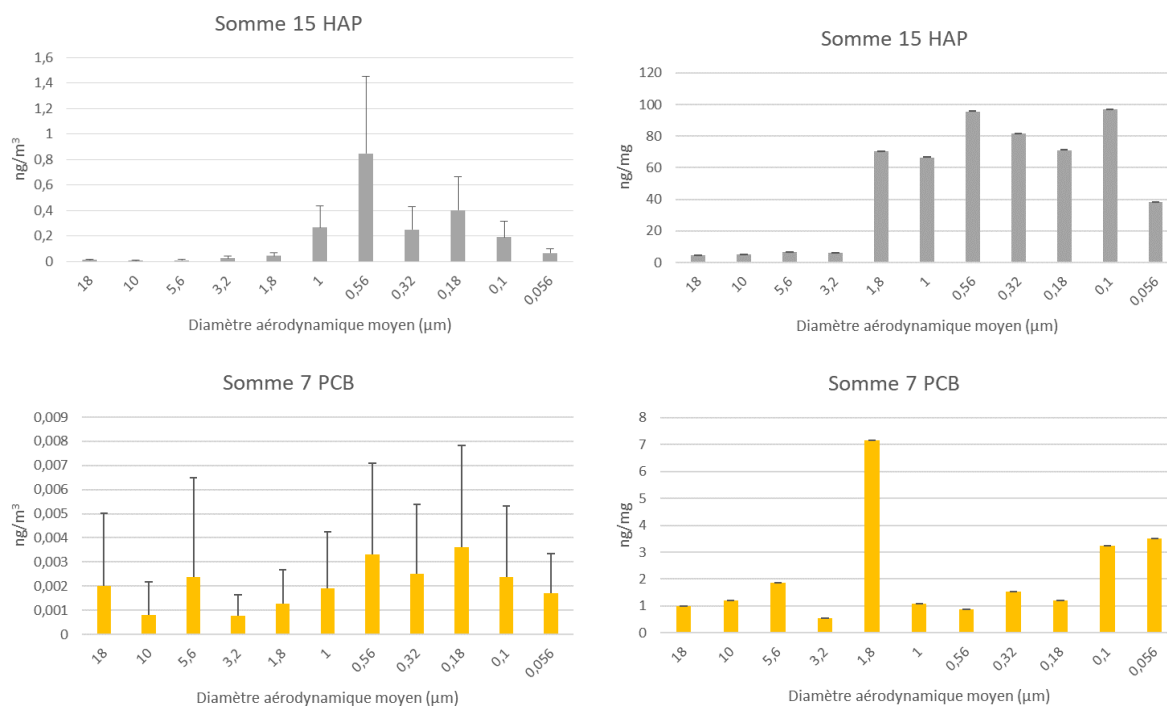


Figure 4 : Concentrations (ng/m³) et Teneurs (ng/mg) en phtalates, HAP et PCB en fonction du diamètre moyen des particules

Conclusion

Ces deux premières campagnes montrent que les concentrations en micropolluants dans l’atmosphère étaient de niveaux équivalents à ceux de 2010-2014. Néanmoins, les concentrations en PBDE tendent à diminuer. L’utilisation de l’impacteur nous a permis de mettre en évidence que la concentration des particules atmosphériques varie en fonction de leur diamètre aérodynamique. Les micropolluants sont quantifiables sur l’ensemble des fractions et leur répartition varie en fonction du diamètre des particules. Ces premiers résultats soulignent l’importance des fractions fines pour les micropolluants adsorbés. Au cours de ces deux campagnes, il n’y a pas eu de précipitation pendant les prélèvements avec l’impacteur. Deux autres campagnes de mesures sont prévues en 2022-2023 qui devraient permettre de confirmer ces observations et de réaliser la comparaison entre les retombées atmosphériques et les particules.

Bibliographie

- Atmo Hauts-de-France (2017). Perturbateurs endocriniens : Surveillance dans l’air des départements du Nord et du Pas-de-Calais 2016-2017, n°n°05/2016/PDES, 100 p.
- Atmo Picardie (2016). Etude des perturbateurs endocriniens dans l’air en Picardie, n°FVEN001/008/2015/R, 91 p.
- Balducci C., Perilli M., Romagnoli P. et Cecinato A. (2012). New developments on emerging organic pollutants in the atmosphere, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, n°6, pp. 1875-1884.

- Blanchard M., Teil M.-J., Guigon E., Larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B. et Chevreuil M. (2007). Persistent toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application, *Science of The Total Environment*, vol. 375, n°1–3, pp. 232-243.
- Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J. et Chesterikoff A. (1996). Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area, *Science of The Total Environment*, vol. 182, n°1–3, pp. 25-37.
- Ferrey M.L., Coreen Hamilton M., Backe W.J. et Anderson K.E. (2018). Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation, *Science of The Total Environment*, vol. 612, pp. 1488-1497.
- 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*, vol. 36, n°34, pp. 5395-5403.
- Gateuille D., Evrard O., Lefevre I., Moreau-Guigon E., Alliot F., Chevreuil M. et Mouchel J.-M. (2014). Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments, *Environmental Pollution*, vol. 189, pp. 152-160.
- Guigon E., Le Bayon D. et Alliot F. (2020). Rôle des particules dans la contamination en micropolluants des retombées atmosphériques, Rapport 2020, *PIREN-Seine Phase 8*, 9 p.
- Halse A.K., Schlabach M., Eckhardt S., Sweetman A., Jones K.C. et Breivik K. (2011). Spatial variability of POPs in European background air, *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 11, n°4, pp. 1549-1564.
- Hassanvand M.S., Naddafi K., Faridi S., Nabizadeh R., Sowlat M.H., Momeniha F., Gholampour A., Arhami M., Kashani H., Zare A., Niazi S., Rastkari N., Nazmara S., Ghani M. et Yunesian M. (2015). Characterization of PAHs and metals in indoor/outdoor PM10/PM2.5/PM1 in a retirement home and a school dormitory, *Science of The Total Environment*, vol. 527–528, pp. 100-110.
- Kaupp H. et McLachlan M.S. (1999). Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, vol. 33, n°1, pp. 85-95.
- Laborie S., Moreau-Guigon E., Alliot F., Desportes A., Oziol L. et Chevreuil M. (2016). A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air, *Talanta*, vol. 147, pp. 132-141.
- Ma J., Chen L., Guo Y., Wu Q., Yang M., Wu M. et Kannan K. (2014). Phthalate diesters in Airborne PM2.5 and PM10 in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment, *Science of The Total Environment*, vol. 497–498, pp. 467-474.
- Moreau-Guigon E., Alliot F., Gasperi J., Surchamp A., Labadie P., Simonnet-Laprade C., Teil M.-J., Blanchard M., Bourges C., Desportes A., Budzinski H. et Chevreuil M. (2016). Contamination de l'atmosphère par les composés perturbateurs endocriniens en Ile-de-France, *PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015*, 75-91 p.
- Teil M.-J., Blanchard M. et Chevreuil M. (2004). Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France, *Chemosphere*, vol. 55, n°4, pp. 501-514.
- Zhang L., Yang L., Zhou Q., Zhang X., Xing W., Wei Y., Hu M., Zhao L., Toriba A., Hayakawa K. et Tang N. (2020). Size distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh combustion smoke and ambient air: A review, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 88, pp. 370-384.