

# Transfert atmosphérique de métaux traces

**Sam AZIMI** et **Daniel R. THEVENOT** (Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil)  
**Alexandre LUDWIG** et **Jean-Louis COLIN** (Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil)

L'atmosphère est un compartiment essentiel du cheminement de l'eau. Il constitue un récepteur géochimique et un milieu de transport préférentiel pour de nombreux éléments traces, faisant par ailleurs partie intégrante du cycle bio-géochimique des métaux et des polluants organiques persistants (POP) (Galloway *et al.*, 1982). La présence des divers éléments dans l'atmosphère (aérosols, métaux traces, anions, cations, micro-organismes) résultent de deux types de processus. Les processus naturels se composent principalement de la remise en suspension des particules par le vent, des émissions foliaires, de l'activité volcanique, des aérosols marins. Les processus anthropiques sont à l'origine d'importantes émissions de polluants dans l'environnement et prennent progressivement le pas sur ceux d'origine naturelle. Cette évolution a été mise en évidence grâce à la réalisation de carottes tout autour du globe. Ce phénomène est bien entendu accentué aux endroits où l'industrialisation et l'urbanisation sont le plus développées (Azimi, 2000 ; Rocher, 2000).

D'après une étude sur les émissions de ces éléments traces en Europe menée par Pacyna (Pacyna, 1984), les sources anthropiques majeures sont les usines thermiques, la combustion de fioul, la combustion d'essence, la production primaire de métaux non ferreux et l'incinération d'ordures ménagères. La majeure partie des polluants émis par ces sources, notamment les métaux traces, est transportée par les aérosols qui sont leur vecteur privilégié (Koutrakis, 1984) et regagnent la surface terrestre par l'intermédiaire des dépôts atmosphériques, se produisant par temps sec ou par temps de pluie. En milieu urbain, l'intérêt de l'étude physico-chimique des retombées atmosphériques est particulièrement grand car les sources de pollution locales ponctuelles et diffuses jouent sans doute un rôle prépondérant dans les apports de métaux traces à l'atmosphère (Person *et al.*, 1993). En milieu rural, l'étude de ces types de retombées permet de connaître l'influence des sources urbaines sur les niveaux de fonds.

Ces apports métalliques par voie atmosphérique ont été souvent estimés, donnant des résultats très hétérogènes. La plupart s'attachent à la mesure de flux totaux (Granier, 1991), de flux secs et/ou humides (Kozak *et al.*, 1993), ou encore de concentrations dans les eaux de pluie (Galloway *et al.*, 1982 ; Grange et Deutsch, 1986). Les flux atmosphériques métalliques apparaissent être un phénomène très variable (Kozak *et al.*, 1993), dont il apparaît nécessaire d'estimer distinctement la contribution par temps sec et par temps de pluie. En effet, la contribution du dépôt atmosphérique sec au dépôt atmosphérique total varie de 30 à 60% (Galloway *et al.*, 1982). De plus, l'estimation de ces retombées est essentielle car un événement pluvieux peut à lui seul représenter 12 % de la charge polluante annuelle (Montrejeud-Vignoles *et al.*, 1996).

## 1. Objectif

L'objectif général de ce travail est d'évaluer les flux de retombées atmosphériques sèches (RS), humides (RH) et totale (RT) sur deux sites distincts du bassin. Ainsi, l'obtention de flux de métaux traces (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb & Zn) permet de comparer les retombées atmosphériques métalliques urbaines et rurales et donc de visualiser l'impact des sources urbaines sur les milieux ruraux. Pour atteindre cet objectif, le programme 2000 de collecte des retombées atmosphériques métalliques a été réalisé conjointement par deux équipes, le Centre d'Enseignement et de recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (Cereve), et le Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA).

Par ailleurs nous avons procédé à la validation des protocoles de collecte et d'analyse des retombées totales en milieu rural et urbain. Pour parvenir à cet objectif, nous avons comparé deux techniques analytiques (SAA-ET et ICP-AES) ainsi que deux protocoles de collecte et effectué des intercomparaisons avec deux types d'échantillons : des échantillons collectés par nos deux laboratoires

et des échantillons certifiés en métaux (SRM, NIST & SLRS). Dans le cadre de ce projet, des collaborations ont été initiées. Nous avons utilisé un site rural du réseau MERA (dirigé par P. Coddeville de l'École des Mines de Douai) en collaboration avec l'Ademe (L. Galsomiès).

## **2. Méthodologie**

Le Cereve et le LISA ont équipé le toit de l'université Paris XII - Val de Marne à Créteil et un site dans le Morvan avec 4 collecteurs de retombées totales de novembre 1999 à avril 2000 (Créteil) et de mai à juillet 2000 (Morvan). Ce site de St Brisson a été retenu pour évaluer la faisabilité de la mesure du niveau de fond. Pour tous les types de retombées, à savoir sèches, humides ou totales, la période de collecte a été fixée à 7 jours. De plus, le port de gants de protection s'est avéré nécessaire pour de bonnes manipulations des échantillons lors des campagnes d'échantillonnages.

### **2.1. Collecte des retombées humides (RH)**

A Créteil et Saint Brisson, la collecte des retombées totales a été complétée par celle des retombées sèches (RS) et humides (RH) qui ont été collectées distinctement à l'aide d'un appareil ARS 1000 (MTX-Italia SPA, Modane, Italie) (Figure 1). Ce préleveur muni de pieds afin de réaliser l'échantillonnage à 1,50 m du sol est composé de deux cylindres en polyéthylène dont la surface ouverte est de 0,066 m<sup>2</sup> ainsi que d'un couvercle amovible dont la position est assujettie électroniquement par un détecteur de précipitation (Figure 2).

Environ 1 à 2 minutes après le début d'une précipitation, le couvercle bascule et ferme le réservoir de dépôt sec. En effet, l'eau de pluie s'introduit entre les deux plaques métalliques constituant le détecteur de pluie, et par suite de la conductivité ionique de cette eau de pluie, un signal est transmis au moteur contrôlant le couvercle. A la fin de l'événement pluvieux, il faut un certain temps (jusqu'à 10 minutes) pour que le couvercle revienne à sa position initiale. Il faut en effet attendre que l'eau de pluie située sur le détecteur s'évapore, ce qui dépend des conditions climatiques.

Les retombées humides sont récoltées dans un seau de 17 litres (diamètre de 28 cm) avant d'être transvasées dans des flacons en polyéthylène sur le lieu de la collecte, ce qui en facilite leur transport jusqu'au laboratoire.

### **2.2. Collecte des retombées sèches (RS)**

Par temps sec, les particules sont récupérées dans un film d'eau ultra pure à 18,2 M $\Omega$  (Milli-Q, Millipore). L'épaisseur de cette lame d'eau est d'environ 1 cm, celle-ci est maintenue constante tout au long de la période d'échantillonnage à l'aide d'une pompe et de deux réservoirs, le niveau d'eau étant contrôlé par une fibre optique (Figure 3). Ainsi, les aérosols recueillis sur le film d'eau ne peuvent être remis en suspension par le vent.

Cette caractéristique est d'ailleurs sujet à discussion du fait de son meilleur rendement de collecte des retombées sèches par rapport aux entonnoirs des collecteurs de retombées totales. En effet, si l'on compare les flux obtenus par l'ARS 1000 (RS + RH) et par les collecteurs de RT (Figure 4), il apparaît que la somme des flux secs et humides est généralement supérieure au flux de retombée totale (Azimi, 2000 ; Garnaud, 1999) : les aérosols déposés sur les entonnoirs sont en effet susceptibles d'être emportés par le vent avant que la pluie ne les entraîne dans le flacon.



Figure 1. Préleveur ARS 1 000 (MTX Italia)



Figure 2. Dispositif de détection de la pluie de l'ARS 1000 (MTX Italia)

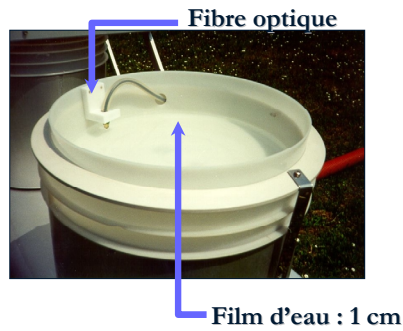


Figure 3. Spécificité du bac de collecte des retombées sèches de l'ARS 1000

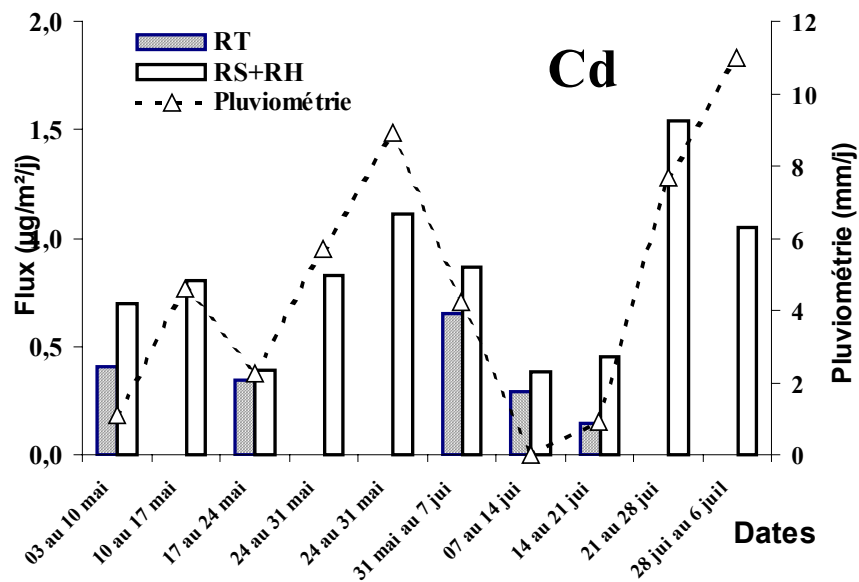


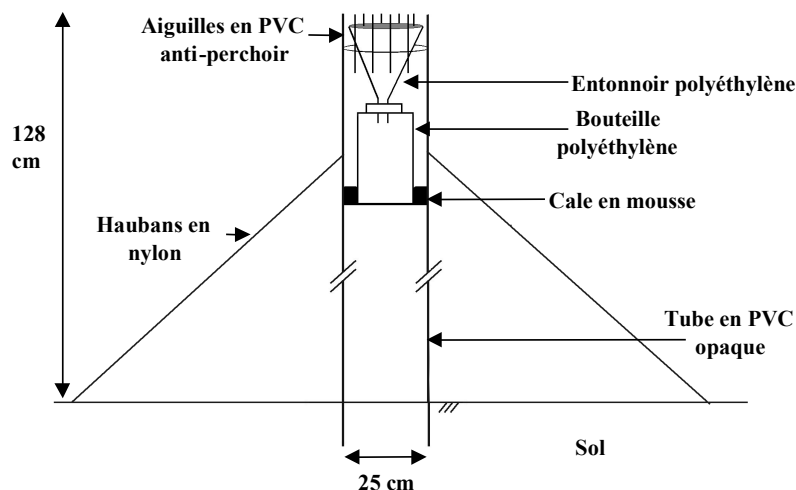
Figure 4. Comparaison des flux de Cd obtenus par le collecteur de retombées totales (RT) et par la somme des collectes de retombées sèches et humides (RS+RH), lors de collectes hebdomadaires dans le Morvan

### 2.3. Collecte des retombées totales (RT)

Pour la collecte des retombées totales (RT), nous utilisons plusieurs exemplaires d'un système simple comportant un flacon de 1 litre surmonté d'un entonnoir d'une surface ouverte de 1135 cm<sup>2</sup> (Cereve) ou 1810 cm<sup>2</sup> (LISA), le tout en polyéthylène. L'ensemble de ce dispositif est placé dans un tube en PVC opaque (Figure 5). Ce tube permet d'isoler le flacon contre les rayons solaires. De ce fait, il n'est plus nécessaire d'introduire un quelconque algicide dont la présence pourrait entraîner des biais supplémentaires. De plus, l'ensemble flacon - entonnoir est maintenu verticalement à l'abri d'éventuels vents latéraux et des aiguilles en PVC, collées sur la partie supérieure du tube, permettent d'éviter aux oiseaux de percher sur le bord de l'entonnoir. En effet, la contamination des échantillons par les déjections ou encore par l'installation de nids au sein de l'espace de collecte ne refléterait alors absolument pas les retombées atmosphériques.

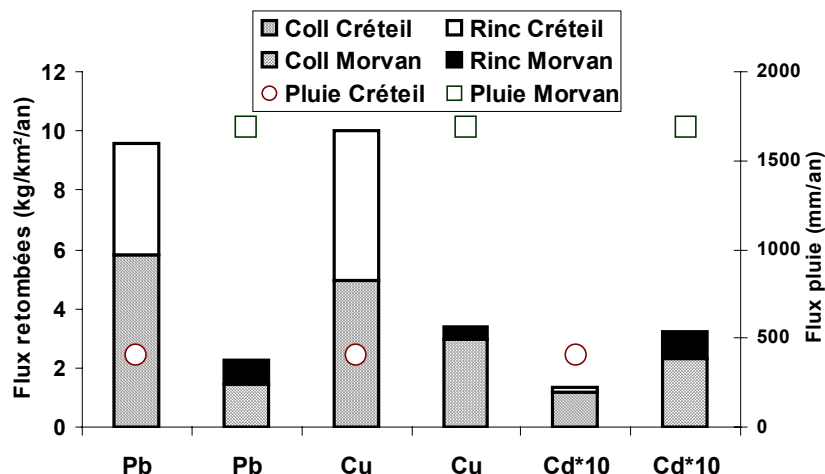
Les hauteurs de collectes diffèrent légèrement suivant le lieu. Ainsi, à Créteil, les préleveurs de retombées totales du Cereve étaient disposés à 150 cm sur la terrasse en gravillon de l'université et les deux collecteurs du LISA étaient à 200 cm. Dans le Morvan, nous avons situé le collecteur du Cereve à 130 cm du sol herbeux : ce niveau est alors proche de celui des collecteurs de RS et RH.

Ces retombées totales sont directement recueillies dans le flacon grâce à l'entonnoir (19 cm de diamètre au Cereve et 24 cm de diamètre au LISA) ouvert au-dessus. Le flacon a été préalablement rempli avec 20 ml d'une solution acidifiée à 1% (acide nitrique 65% Suprapur, Merck). Cette pré-acidification permet de limiter les phénomènes d'adsorption sur les parois du flacon et de dissoudre les aérosols qui sont recueillis. En cas de forte pluie, un ajout d'acide a été effectué en laboratoire afin d'obtenir un pH final de 1.



**Figure 5.** Schéma du collecteur des retombées totales (RT)

Pour tous les collecteurs (RS, RH et RT), un rinçage des parois de chacun des collecteurs est effectué avec de l'eau permutée (18,2 M $\Omega$ ) acidifiée à 10% (acide nitrique, Merck, Suprapur, 65%) dans des flacons distincts. Ce rinçage est destiné à entraîner les aérosols déposés sur les parois. Les solutions obtenues lors de ce rinçage acide sont collectées dans un flacon distinct, ce nous a permis de déterminer l'importance des aérosols non entraînés par la pluie au fond du collecteur. Nous constatons sur la Figure 6, dans le cas des retombées totales (entonnoir incliné de 45°), qu'il est essentiel de procéder à ce rinçage de l'entonnoir avant de le remplacer : en effet, si la récolte est effectuée par temps sec, la surface de l'entonnoir contient une partie importante des aérosols déposés, même dans le Morvan où la pluviométrie a été pourtant plus de 3 fois supérieure à celle à Créteil.



**Figure 6.** Importance du rinçage acide des entonnoirs utilisés pour la collecte des retombées atmosphériques totales : flux intégrés sur la période totale de collecte à Créteil et Saint Brisson (Morvan) par collecte hebdomadaire.

## 2.4. Protocoles de lavage du matériel

Ce protocole concerne tout le matériel du Cereve en contact avec les échantillons. Il a été réalisé en salle blanche avant et pour chaque campagne de collecte. Six étapes sont effectuées :

- ◆ Nettoyage à l'aide d'une éponge avec de l'eau permutée à 18 MΩ (Milli-Q) de l'extérieur des flacons ;
- ◆ Immersion en bain d'Extran à 2 % durant 24 h ;
- ◆ Immersion dans une solution d'acide nitrique (Normapur, Prolabo, 68%) à 10 % durant 24 h ; les joints sont immergés 24 h dans un bain de HNO<sub>3</sub> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ;
- ◆ Rinçage à l'eau permutée à 18 MΩ (Milli-Q) durant 2 à 3 minutes ;
- ◆ Séchage durant 24 h sous hotte à flux laminaire horizontale de classe 1 ;
- ◆ Mise sous scellés dans des sacs en plastique thermosoudé.

Une fois au laboratoire, les échantillons ont subi sous la hotte à flux laminaire de classe 1 une filtration à l'aide d'unités de filtration sur seringues. Les filtres utilisés ont une porosité de 0,45 μm (Sartorius, nitrate de cellulose, diamètre de 47 mm). Les aliquotes de 60 mL ainsi obtenues sont conservées en chambre froide (5°C) et à l'obscurité jusqu'à l'analyse.

## 2.5. Méthode d'analyse

Le spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA-ET) utilisé au Cereve (Perkin Elmer 1100 B) fonctionne en mode four électrothermique (HGA-700) sous flux d'argon (Linde, N56) comme gaz vecteur. Celui-ci possède en plus une lampe à Deutérium pour la correction d'absorption non spécifique (effet de matrice résiduelle). Un passeur d'échantillons automatique (AS-70) à 40 positions permet d'introduire dans le tube de graphite 3 à 40 μL d'échantillon prélevé dans des cupules de 2 mL.

Lors de l'analyse du cadmium, un modificateur de matrice a été utilisé pour la mesure par SAA à four électrothermique : le di-hydrogène-phosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (Merck, Suprapur). Il permet d'éviter la volatilisation du métal lors de la minéralisation de la matrice de l'échantillon analysé. Le volume utilisé est de 1 μL d'une solution à 100 g.L<sup>-1</sup> dans 40 μL d'échantillon. Les conditions analytiques des mesures en SAA sont rassemblées dans le Tableau 1.

**Tableau 1.** Conditions d'analyse des métaux en SAA-ET : conditions standards

Elément	$\lambda$ (nm)	Volume échant. ( $\mu$ l)	Température (°C)	
			Pyrolyse	Atomisation
Cadmium	228,8	40	800	1600
Cuivre	324,8	20	1500	2300
Plomb	283,3	30	600	1800

L'ICP-AES utilisé afin de mener les études d'inter comparaison est un Perkin Elmer Optima 3000 muni d'un nébuliseur ultrasonique (USN). Cette technique permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments (Ni, Pb, Zn, Cu, As, Fe, Cr, Na, Al, ...) en peu de temps. Les gammes d'étalonnage ont été effectués avec une solution standard de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  multi - élémentaires diluée manuellement.

## 2.6. Validation

Afin de valider nos modes opératoires, nous avons effectué différents types d'analyses : des analyses de blancs de laboratoire, de blancs de terrain et d'échantillons certifiés.

### 2.6.1. Blancs de laboratoire

L'éluant utilisé pour le rinçage des collecteurs, à savoir une solution acidifiée à 1% (acide nitrique, Merck, Suprapur, 65%), sert également de blanc de laboratoire. Afin de déterminer la contamination engendrée par nos manipulations, nous avons analysé cette solution directement après sa préparation et après passage à travers une unité de filtration propre sans que celle-ci sorte de la salle blanche.

**Tableau 2.** Résultats des blancs de laboratoire ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) obtenus par l'analyse de solutions acidifiées à 1% avec de l'acide nitrique (Merck, Suprapur), au Cereve.

Numéro des mesures	Cadmium	Cuivre	Plomb
1	0,010	0,00	0,24
2	0,000	0,00	0,22
3	0,010	0,00	0,25
4	0,010	0,09	0,10
5	0,030	0,00	0,00
6	0,010	0,00	0,00
7	0,000	0,00	0,24
8	0,010	0,00	0,24
9	0,010	0,00	0,15
10	0,000	0,00	0,22
<i>Moyenne</i>	<i>0,009</i>	<i>0,01</i>	<i>0,17</i>
<i>Ecart type</i>	<i>0,009</i>	<i>0,03</i>	<i>0,10</i>
<i>Limite de détection (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</i>	<i>0,026</i>	<i>0,09</i>	<i>0,30</i>

Les résultats, présentés dans le Tableau 2, montrent que les protocoles utilisés au Cereve sont bien adaptés aux échantillons collectés, en comparant ces valeurs avec celles obtenues lors de la collecte des retombées totales en milieu peu contaminé (médiane des valeurs obtenues à St Brisson dans le Morvan :  $\text{Cd} = 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $\text{Cu} = 6,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $\text{Pb} = 1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Bien entendu le plus grand risque de contamination est observé dans le cas du métal le moins concentré (Cd) : cette contamination atteint au maximum 15%, ce qui est acceptable pour ce métal trace.

Les limites de détection de l'appareil ont été calculées en suivant le protocole suggéré par le fabricant. La procédure consiste en l'analyse répétée ( $n=10$ ) de l'eau acidifiée servant à la mesure du zéro de la gamme d'étalonnage (eau Milli-Q dans ce cas). La limite de détection correspond alors à la concentration conduisant à une absorbance égale à 3 fois l'écart type de ces 10 répliqués (Tableau 2). Cette limite de détection représente pour chacun des trois métaux de 14 à 17% des médianes des concentrations des échantillons obtenus en milieu peu contaminé.

### 2.6.2. Blancs de terrain

Des blancs de terrain ont été effectués afin d'estimer l'importance des perturbations qui risqueraient d'être engendrées par l'installation du matériel sur le lieu de collecte. Ainsi, pour les retombées totales, nous avons installé l'ensemble du collecteur (avec 20 ml d'eau acidifiée dans le flacon), nous avons procédé au rinçage de l'entonnoir et enfin, le tout a été conservé hermétiquement dans le flacon jusqu'à l'analyse. De même, pour les retombées humides, l'ensemble du matériel a été mis en place et le seau de collecte a été rincé par de l'eau acidifiée. Cette eau a ensuite été récoltée dans un flacon propre en attendant d'être analysée. En ce qui concerne les retombées sèches, c'est le film d'eau qui a été récolté juste après le remplissage du bac de collecte par de l'eau ultra pure "propre". Le Tableau 3 donne la valeur de la limite de détection, du blanc de terrain obtenu par chaque laboratoire et analysé par les deux appareillages différents. Ces résultats sont comparés aux déciles inférieurs et supérieurs des concentrations obtenus dans le Morvan. Il apparaît que seul le cas du cadmium présente des risques de contamination, du fait de la faible concentration de ce métal dans les retombées atmosphériques.

**Tableau 3.** Comparaison des limites de détection et des moyennes et écart-type des blancs de laboratoire et des blancs de terrains, obtenus par SAA-ET et ICP-AES, avec les déciles inférieurs et supérieurs des concentrations obtenues dans le Morvan, dans des collecteurs de retombées totales hebdomadaires.

	SAA-ET			ICP-AES			RT Morvan	
	LD	Blanc labo ( $m \pm \sigma$ ) (n = 10)	Blanc terrain (n = 1)	LD	Blanc labo ( $m \pm \sigma$ ) (n = 4)	Blanc terrain ( $m \pm \sigma$ ) (n = 4)	Décile inférieur	Décile supérieur
Al				0,3	4,4 ± 2,8	3,2 ± 1,9	20	280
As							Non disponible	
Cd	0,03	0,01 ± 0,01	0,04	0,05	0,23 ± 0,03	0,19 ± 0,09	0,17	0,58
Co							Non disponible	
Cr				0,07	0,56 ± 0,10	0,41 ± 0,23	0,45	1,0
Cu	0,09	0,01 ± 0,03	0,09	0,06	0,36 ± 0,04	0,41 ± 0,15	3,2	14,0
Fe				0,05	0,65 ± 1,20	2,81 ± 1,33	27	250
Na				0,5	1,12 ± 0,70	3,22 ± 1,58	34	230
Ni				0,12	0,71 ± 0,62	1,04 ± 0,51	0,7	26,5
Pb	0,30	0,17 ± 0,10	0,12	0,6	0,51 ± 0,19	0,62 ± 0,04	2,9	90,1
V							Non disponible	
Zn				0,03	1,72 ± 3,39	2,26 ± 1,29	10	32

### 2.6.3. Échantillons certifiés

Trois échantillons certifiés dissous ont été utilisés pour valider les résultats obtenus à l'aide des 2 techniques analytiques utilisées lors de ce travail (SAA-ET et ICP-AES). Ces échantillons certifiés ont été retenus selon deux critères : l'un est la nature de leur matrice qui devrait être proche de celle des échantillons de retombées atmosphériques, bien que nous n'avons pas trouvé d'échantillons certifiés d'eau de pluie ; l'autre critère concerne les niveaux de concentration en éléments métalliques qui devraient être voisins de ceux que l'on s'attend à trouver dans les échantillons collectés dans les retombées atmosphériques (Tableau 4). Les échantillons certifiés finalement retenus sont :

- ◆ le NIST 1643d : "*Trace elements in water*", U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20 899, USA ;
- ◆ le SPS - SW1 : "*Surface Water (batch 105)*", Spectra-Pure Standards, Promochem, Molshelm, France ;
- ◆ le SLRS : "*Saint-Laurent River Surface*", Geological Survey Quality Assurance Branch, Canada.

Ces trois échantillons certifiés ont été analysés pour valider chaque gamme d'étalonnage. Lors de chaque journée d'analyse, les échantillons certifiés ont été régulièrement dosés (une fois tous les 15 échantillons) pour s'assurer de la stabilité de la mesure d'absorbance au cours de la journée. Pour

l'ensemble des métaux traces étudiés, les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées sont inférieures à 10% (Tableau 5).

**Tableau 4.** Comparaison des concentrations métalliques certifiées avec les premiers et derniers déciles des concentrations mesurées à Créteil et dans le Morvan ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

	Échantillons certifiés			RT Morvan	
	SRM 1643d	SPS SW1	SLRS	Décile inférieur	Décile supérieur
Al	127	50	90	20	280
As	56,0	10,0		Non disponible	
Cd	6,47	0,50	0,028	0,17	0,58
Co	25,0	2,00	0,063	Non disponible	
Cr	18,5	2,00	0,48	0,45	1,0
Cu	20,50	20,0	2,76	3,2	14,0
Fe	91	20	128	27	250
Na	22,1	2000	1860	34	230
Ni	58,1	10,0	1,03	0,7	26,5
Pb	18,15	5,0	0,13	2,9	90,1
V	35,1	10,0	0,25	Non disponible	
Zn	72,5	20,0	3,33	10	32

**Tableau 5.** Comparaison des concentrations métalliques mesurées et certifiées des 3 échantillons dissous de référence ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par SAA-ET et par ICP-AES

	Concentrations certifiées ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		Mesures (médianes) en SAA-ET	
	SRM 1643d	SPS SW1	Mesures (n = 10)	Écart (%)
Cd		0,50	0,46	- 9
Cu	20,50		22,2	+ 8
Cu		20,0	20,2	+ 1
Pb	18,2		17,7	- 2
Pb		5,0	4,96	- 1

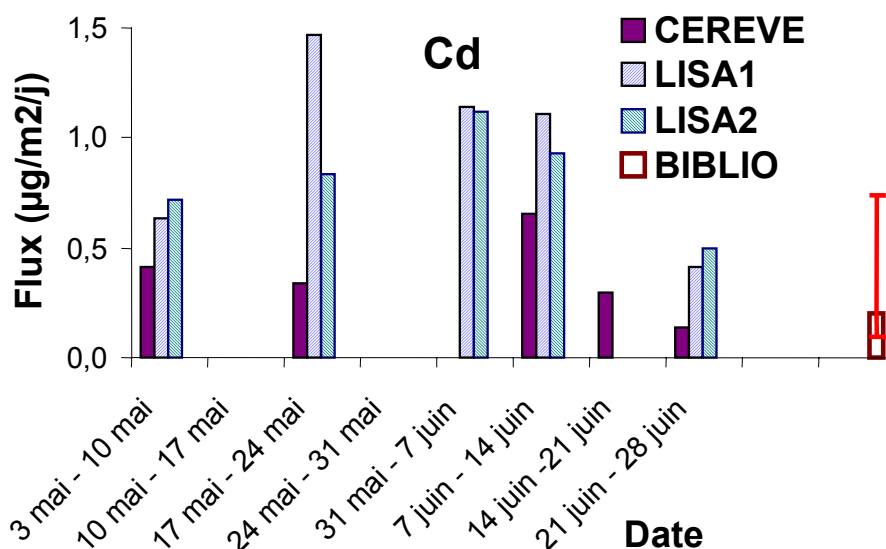
	Concentrations certifiées ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		Mesures (médianes) en ICP-AES	
		SLRS	Mesures (n = 10)	Écart (%)
Al		90	93	+ 3
Cd		0,028	0,029	+ 4
Cr		0,48	0,46	- 4
Cu		2,76	2,89	+ 5
Fe		128	133	+ 4
Na		1860	1925	+ 3
Ni		1,03	1,10	+ 7
Pb		0,13	0,18	+ 38
Zn		3,33	3,56	+ 6

## 2.7. Intercomparaison Cereve - LISA

Afin de procéder à une comparaison complète des techniques de collecte et d'analyse des deux laboratoires (Cereve et LISA), nous avons mené en parallèle des collectes de retombées atmosphériques durant 8 semaines à Saint Brisson dans le parc naturel régional du Morvan. Chaque laboratoire a utilisé son propre protocole de traitement du matériel, de traitement des échantillons et d'analyse. Les médianes dans le cas du cadmium sont présentées sur la Figure 7 et sont comparées aux valeurs de la littérature (médiane, minimum et maximum) (Annexe 5.2.A.1).



Malgré la faible valeur des concentrations de cadmium dans les retombées atmosphériques (Tableau 3), la dispersion entre les flux hebdomadaires mesurés sur les 3 collecteurs reste relativement faible. Cette dispersion doit être appréciée en prenant en compte le niveau non négligeable de cadmium dans certains blancs de terrain.



**Figure 7.** Médianes des flux de Cd ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ) à Saint Brisson, dans le Morvan, obtenues par les collecteurs hebdomadaires du Cereve et du LISA, analysés par deux techniques différentes (SAA-ET et ICP-AES) et valeurs publiées (médiane, minimum et maximum) (Annexe 5.2.A.1)

En conclusion sur cette partie validation, nous pouvons dire que d'une part, les résultats obtenus montrent que l'analyse des retombées atmosphériques métalliques est possible en milieu urbain comme en milieu rural, en suivant notre protocole de collecte et de traitement. D'autre part, nous constatons que les techniques analytiques utilisées lors de ce travail (SAA-ET & ICP-AES) conviennent généralement à la détermination des flux atmosphériques en ces deux sites. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des métaux suivant : Al, Fe, Na, Pb & Zn ; par contre, dans le cas du Cd, Cr, Cu et Ni des améliorations devraient être apportées aux blanc de terrain, pour éviter que les faibles concentrations atmosphériques ne posent des problèmes de contamination. Dans le cas du mercure et de l'arsenic, les essais sont en cours afin de mettre au point les techniques de collecte et d'analyse (LISA et IFREMER).

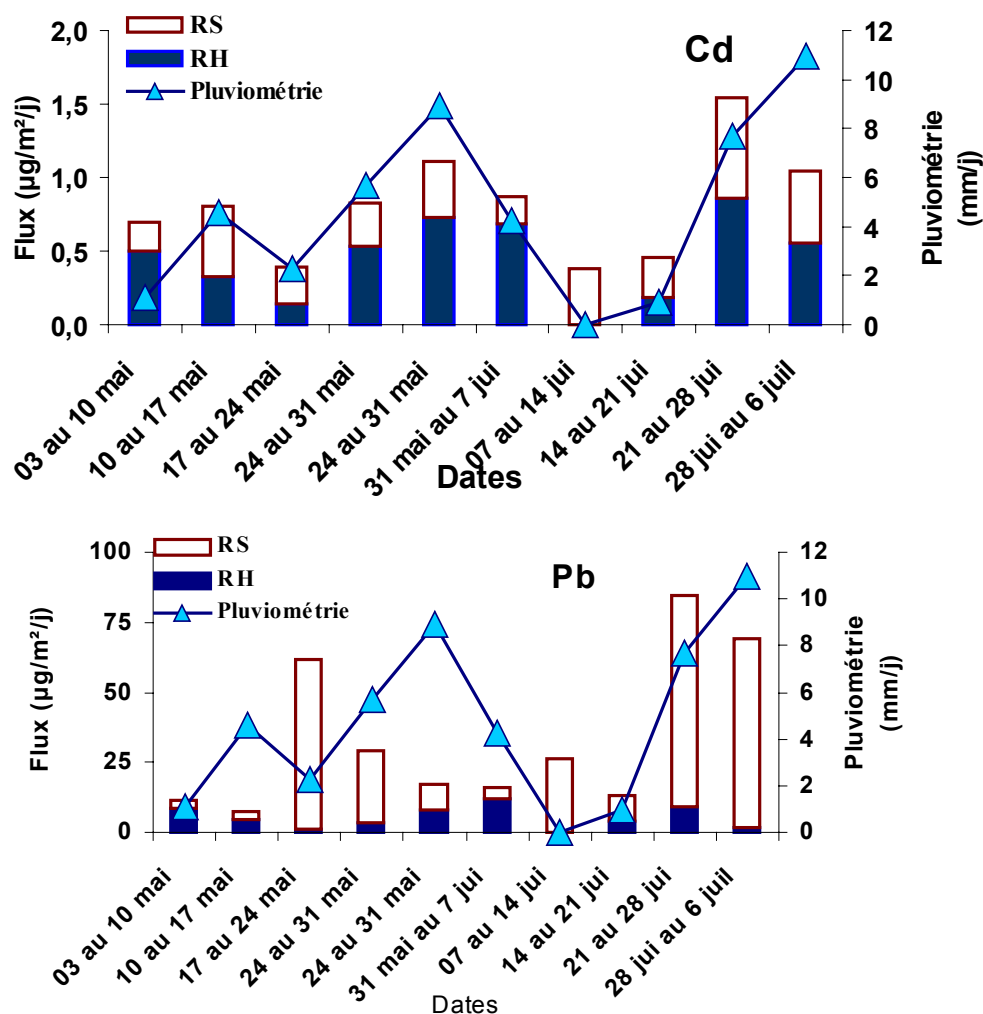
Enfin, il faut noter que nous n'avons pu utiliser d'échantillon d'eau de pluie à concentration certifiée en métaux traces. Ceci nous a obligé à utiliser des échantillons d'eau de rivière. Ces derniers ont des concentrations métalliques proches de celles des échantillons collectés mais leur matrice diffère de ceux ci.

### 3. Caractéristiques des retombées métalliques

Afin de déterminer les caractéristiques des retombées atmosphériques métalliques, nous avons évalué la part des retombées sèches dans les retombées totales, puis nous avons comparé cette fraction en milieu urbain et rural. Enfin, nous avons déterminé la part des retombées atmosphériques obtenue par rinçage acide des entonnoirs des collecteurs de retombée totale.

Ainsi, la Figure 8 présente les flux de retombées sèches et humides, dans le Morvan, pour le cadmium et le plomb, ainsi que la pluviométrie moyenne pendant chaque collecte hebdomadaire. Nous pouvons constater que cette fraction est loin d'être négligeable dans le cas du cadmium et qu'elle est même prédominante pour le plomb. Dans ce dernier cas, nous observons que cette fraction (RS) est le plus souvent comprise entre 80 et 100%. Elle diminue parfois jusqu'à 25% mais sans corrélation apparente avec la pluviométrie. Pour ces 2 métaux, il apparaît clairement que la part des retombées sèches varie fortement pendant la campagne d'échantillonnage. Ces résultats nous ont conduit à

classer les métaux traces selon leur présence dans l'eau de pluie : cadmium (60% de RH), cuivre (40% de RH) et plomb (20% de RH). Ce classement est en accord avec les travaux antérieurs conduits en région parisienne (Garnaud, 1999).



**Figure 8.** Flux quotidiens de retombées sèches et humides ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ) dans le Morvan pour le Cd et le Pb comparé à la pluviométrie du site

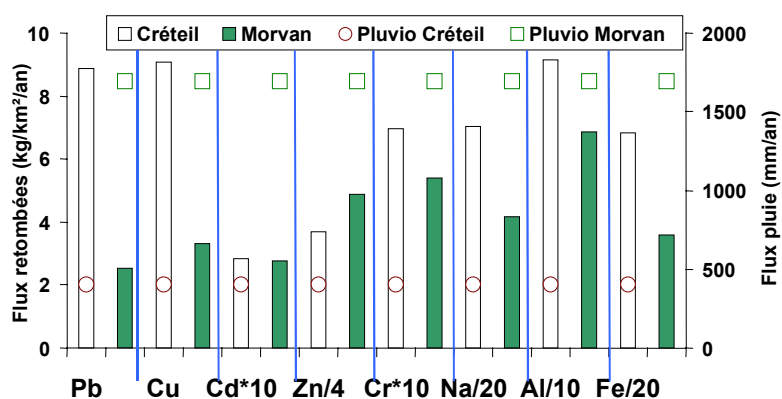
Cette observation est particulièrement importante pour définir le protocole de collecte des retombées atmosphériques totales utilisant un entonnoir et notamment l'utilité du rinçage de celui-ci. La Figure 6 montre la part des retombées atmosphériques entraînée par ce rinçage acide qui aurait été perdue sans cette opération. Il apparaît nettement que cette fraction est loin d'être négligeable dans l'évaluation des flux de retombées totales, que celle-ci ait lieu en milieu urbain ou rural, ce dernier ayant pourtant subi une pluviométrie bien supérieure. Ce rinçage présente moins d'intérêt en milieu rural peu contaminé mais reste néanmoins non négligeable. Négliger cette fraction comme c'est le cas au sein de certains réseaux européens (EMEP) ou Français (Région Nord Pas de Calais), reviendrait à systématiquement sous estimer les flux de retombées atmosphériques.

## 4. Flux des retombées atmosphériques

### 4.1. Comparaison des retombées atmosphériques urbaines et rurales

Afin d'évaluer les flux de retombées atmosphériques, nous avons effectué la comparaison des flux cumulés de plusieurs métaux en milieu rural et urbain. Nous constatons une très large influence

des sources polluantes sur les zones urbaines en ce qui concerne le plomb, le cuivre, le sodium, l'aluminium et le fer (Figure 9). Cette influence est moins flagrante en ce qui concerne le chrome.



**Figure 9.** Comparaison des flux cumulés de retombées totales métalliques à Créteil et Saint Brisson (Morvan) (kg/km²/an) et la pluviométrie sur chaque site de collecte : moyenne des 3 ou 4 collecteurs gérés par le Cereve et LISA

Par contre, les cas du zinc et du cadmium sont préoccupants. En effet, les flux cumulés sont supérieurs en milieu rural par rapport au milieu urbain. Ceci doit provenir d'une contamination locale à Saint Brisson : lors des 10 semaines de collecte, la maison du parc du Morvan était en rénovation et une entreprise de remettait à neuf toute la toiture en tôle zinguée du bâtiment principal situé à une centaine de mètres de l'emplacement du collecteur.

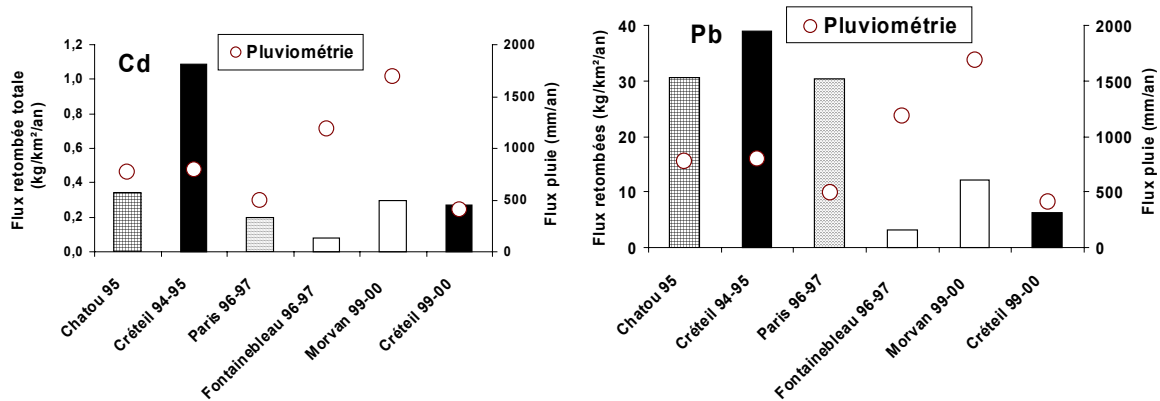
#### 4.2. Évolution temporelle des retombées atmosphériques

Dans le but d'étudier la variation des flux de retombées atmosphériques métalliques sur un même site, nous avons effectué la comparaison de nos résultats de retombées totales (RS+RH) avec ceux de S. Garnaud (Garnaud, 1999) qui avait fait un travail similaire avec le même équipement (ARS 1000) sur plusieurs sites de la région parisienne à des périodes différentes comprises entre 1994 et 1997 (Figure 10) (Annexe 5.2.A.7).

Nous constatons que les flux de retombées totales ont diminué sur le site de Créteil entre 1994-1995 et 1999-2000, d'un facteur 5 pour le plomb et le cadmium et d'un facteur 2,5 pour le cuivre. La pluviométrie durant ces deux périodes étant quasi identique, ce paramètre peut être exclu dans l'interprétation de cette baisse. Celle-ci est probablement due à un meilleur traitement des effluents gazeux des différentes industries (centrale thermique et usine d'incinération d'ordures ménagères) qui se trouvent non loin de ce site.

Par contre, la comparaison des résultats obtenus à Créteil et dans le Morvan en 1999-2000 nous conduit à être prudents avant de choisir le site du parc naturel régional du Morvan comme site rural de référence en matière de retombées atmosphériques. En effet, dans le cas du plomb et du cadmium, il y a une forte présomption de contamination locale. Si l'on se réfère aux flux cumulant les retombées sèches et humides (Figure 10), nous pouvons constater que les flux de plomb sont supérieurs d'un facteur 2 dans le Morvan et les flux de cadmium sont quasi identiques à ceux obtenus à Créteil. Le seul élément pour lequel ce site peut être considéré comme un représentant du niveau de fond est le cuivre. Les résultats pour ce dernier sont équivalents à ceux obtenus à Fontainebleau en 96-97. Cette contamination locale a déjà été relevée pour les moyennes des flux mesurés par les 3 collecteurs de retombées totales pour le zinc et cadmium. Par contre elle n'avait pas été relevée pour le plomb (Figure 9). Cette différence entre les 3 collecteurs RT et les 2 collecteurs RS et RH peut provenir de plusieurs sources. Le site de collecte de Saint Brisson est un enclos enherbé fermé, qui n'est protégé que par un grillage de 1,5 m de haut. Les collecteurs ne sont pas éloignés de plus de 2 mètres de cette grille et des chemins de terre sont placés sur 2 cotés de cet enclos. Le parc naturel est un site touristique et les promeneurs, fumeurs ou curieux, peuvent s'approcher très près des collecteurs et donc, influencer d'une manière ou d'une autre les collectes : nous avons ainsi parfois trouvés des graviers ou cailloux dans les collecteurs. En plus, l'herbe autour des collecteurs est tondu très

régulièrement avec une tondeuse à moteur. Enfin, comme nous l'avons décrit plus haut, le bâtiment central du parc était en rénovation et donc, un grand nombre de passages de véhicules à moteur a été relevé pendant toute la période de campagne. En tenant compte du risque de contamination ponctuelle des collecteurs, nous pensons que les flux moyens relevés par les 3 collecteurs de RT sont probablement plus fiables que les 2 collecteurs de RS et RH et qu'il est donc probable que la contamination du site de Morvan soit moins importante que ne pourrait laisser croire la Figure 10.



**Figure 10.** Évolution temporelle et spatiale des flux cumulés de retombées atmosphériques sèches et humides (RS + RH) entre 1995 et 2000 sur des sites urbains, périurbains et ruraux et de la pluviométrie relevée lors de chaque campagne : valeurs ramenées à des flux annuels

## 5. Conclusions et perspectives

Nous avons validé, grâce à une sélection d'échantillons certifiés ainsi qu'une inter-comparaison entre le Cereve et le LISA, une méthode de collecte, de traitement et d'analyse des retombées atmosphériques totales en métaux. Ainsi, utiliser un ensemble entonnoir - bouteille en polyéthylène prélevé pour chaque période de collecte et acidifié à pH 1 pour dissoudre toutes les particules, et analyser les solutions par spectrométrie d'absorption atomique à four électrothermique (SAA-ET) ou par torche à plasma (ICP-AES) est un mode opératoire adéquat pour mener à bien cette mesure.

Nous avons évalué l'impact des sources urbaines sur la pollution métallique des retombées atmosphériques. Cet impact s'est avéré beaucoup plus marqué pour certains métaux comme le cuivre, le fer, l'aluminium ou le sodium. Par contre, il nous est apparu une contamination probable au niveau local en ce qui concerne les retombées totales dans le cas du cadmium ou du zinc sur le site rural de référence (Morvan).

Enfin, grâce aux données recueillies depuis plusieurs années, au Cereve, concernant ces retombées atmosphériques métalliques (Azimi, 2000 ; Garnaud, 1999), nous avons mis en évidence une évolution temporelle significative. Nous avons observé une baisse des flux de retombées entre 1995 et 2000 sur un site fortement urbanisé (Créteil) pour trois métaux toxiques, Cd, Cu et Pb. Les retombées totales, somme des retombées sèches et humides, ont diminué d'un facteur 2,5 dans le cas du cadmium et d'un facteur 5 dans le cas du plomb et du cadmium.

En perspectives à ce travail sur les retombées métalliques, nous pensons indispensable d'affiner les estimations de flux des retombées atmosphériques en utilisant un réseau collecteurs en milieu rural comme en milieu urbain et en réalisant des campagnes annuelles, afin de diminuer l'influence des phénomènes saisonniers. Du point de vue analytique, il serait intéressant d'augmenter le panel de métaux analysé en y ajoutant le nickel, le mercure et l'arsenic. Ces deux derniers éléments nécessitent des collecteurs et protocoles spécifiques d'analyse, en particulier du fait de leur niveau très faible dans les retombées atmosphériques : les concentrations en mercure sont en effet 100 fois plus faibles que celles du cadmium, élément qui présente déjà le plus de difficulté à quantifier avec précision.

## 6. Bibliographie

- Azimi S. (2000). Caractérisation des retombées atmosphériques métalliques en milieu urbain : comparaison avec le milieu rural, *Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII - Val de Marne, 49 p.
- 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** (7), 1677 - 1700.
- 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.
- Grange D. et Deutsch J. C. (1986). Qualité des eaux de pluie : comparaison des flux polluants avant et après ruissellement, Société Hydrotechnique de France - *XIXèmes Journées de l'Hydraulique : L'impact des activités humaines sur les eaux continentales*, Paris (France), p II.2.1 - II.2.5.
- Granier L. (1991). Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère : comparaison avec les métaux lourds, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, 160 p.
- Koutrakis P. (1984). Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable, *Thèse de doctorat*, Université Paris VII, 143 p.
- Kozak Z., Niecko J. et Kozak D. (1993). Precipitation of heavy metals in the Leczna-Włodawa lake region, *The Science of the Total Environment*, **133**, 183 - 192.
- Montrejeud-Vignoles M., Roger S. et Herremans L. (1996). Runoff water pollution of motorway pavement in Mediterranean area, *Seventh International Conference on Urban Storm Drainage*, **1**, 247 - 252.
- Pacyna J. M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, *Atmospheric Environment*, **18** (1), 41-50.
- Person A., Petit-Coviaux F., Le Moullec Y. et Festy B. (1993). Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne, *Pollution Atmosphérique*, **1993** (Juillet-Septembre), 75 - 88.
- Rocher V. (2000). Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain, *Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII - Val de Marne, 45 p.

## **7. Annexe : Transfert atmosphérique de métaux traces**

<b>Annexe 1. Tableau de synthèse des travaux antérieurs sur les flux et concentrations métalliques dans les retombées atmosphériques en milieu rural et urbain .....</b>	<b>15</b>
<b>Annexe.2. Conditions d'analyse des éléments métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) en SAA-ET .....</b>	<b>19</b>
<b>Annexe.3. Comparaison des flux métalliques (<math>\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}</math>) recueillis par les collecteurs de RT du Cereve et du LISA à Créteil (2 + 2) et dans le Morvan (1 RT Cereve et 2 RT LISA).....</b>	<b>20</b>
<b>Annexe.4. Résultat des flux de retombées atmosphériques sèches, humides et totales à Créteil avec les flux de pluie hebdomadaires.....</b>	<b>21</b>
<b>Annexe.5. Résultat des flux de retombées atmosphériques sèches, humides et totales dans le Morvan avec les flux de pluie hebdomadaires .....</b>	<b>22</b>
<b>Annexe A.6. Flux intégrés sur une année des retombées totales en milieux urbains, péri-urbains et ruraux.....</b>	<b>23</b>

**Annexe 1. Tableau de synthèse des travaux antérieurs sur les flux et concentrations métalliques dans les retombées atmosphériques en milieu rural et urbain**

Auteur(s) et date	Type site (H,S,T, A)	période de collecte (jours)	Valeur prise en compte	Résultats d'analyses (concentrations en $\mu\text{g.l}^{-1}$ / Flux en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )																	
				Cu		Zn		Cd		Ni		Pb		Hg		Al		Fe		Mn	
				Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux
<b>Retombées atmosphériques en milieu rural</b>																					
Tramontano J. M. et al., 1987	C	H	Moy	0,81		4,69		0,133				2,8						18,2		1,62	
Tramontano J. M. et al., 1987	M	H	Moy	0,261		1,62		0,043				0,5						7,56		1,08	
Church T. M. et al., 1984	M	H	Moy Annu	0,32	1,4	1,53	6,37	0,062	0,26	0,167	0,7	0,722	3					2,94	12,3	0,218	0,9
Helmers E. et Schrems O., 1995	M	H	Moy	0,404		1,66		0,063		1,42		0,414						131		63,5	2,25
Helmers E. et Schrems O., 1995	M	H	Moy	0,102		0,797		0,042		0,63		0,091						8,9	8,33	47,1	0,455
Helmers E. et Schrems O., 1995	M	H	Moy	0,28		1,73		0,065		1,02		0,51						82,7		3,43	
Hovmand M. F., 1979	M	T	Moy Annu		3,5		38,1		0,49				20,1						156,2		17,1
Landing W. M. et al., 1998	R	T	Moy / et T) / 6 (S)																0,011		
(Andersen A. et al., 1978)	R	T	Moy annu		9,4		112,3				4,1		60,3						424,6		
(Berg T. et al., 1994)	R	T	Moy annu		7,3		46,6		0,55		3,3		18,6						79,4		7,3
Lindberg S. E. et Harriss R. C., 1981	R	S	Moy				2		0,034				3,7								15
Maneux E. et al., 1999	R	H	Moy		4,05		38,5		0,25		3,89		9,9								
Maneux E. et al., 1999	R	H	Moy		2,2		39,5		0,14		1,8		8,7								
Sweet C. W. et al., 1998	R	HI	Moy Annu	0,9	1,9	4,5	9,6	0,1	0,2	0,3	0,63	0,7	1,5							3	6,3
Sweet C. W. et al., 1998	R	H3	Moy Annu	0,9	2,3	5,9	15,1	0,1	0,2	0,7	0,77	1,1	2,7							2,6	6,6

Auteur(s) et date	site	Type (H,S,T, A)	période de collecte (jours)	Valeur prise en compte	Résultats d'analyses (concentrations en µg.l <sup>-1</sup> / Flux en µg.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> )																	
					Cu		Zn		Cd		Ni		Pb		Hg		Al		Fe		Mn	
					Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux
Sweet C. W. et al., 1998	R	H 2	7	Moy Annu	0,8	1,6	5,8	11,5	0,1	0,2	0,4	0,79	0,9	1,8						2,6	5,2	
Lindberg S. E. et Harriss R. C., 1981	R	H (45 m)	Après pluie	Moy			6,13		0,44				6,85								3,46	
Landing W. M. et al., 1998	R	H	30 (H et T) / 6 (S)	Moy / jour																		
Sweet C. W., 1999	R	H	7	Moy Annu																		
Hovmand M. F. et Kemp K., 1998	R	H	30	Moy Annu		2,8		29	0,16			0,93		5,6						194,5		16,5
Hovmand M. F. et Kemp K., 1998	R	T	30	Moy Annu		2,4		28,8	0,14			0,82		3,6						185,8		18,1
Hovmand M. F. et Kemp K., 1998	R	T	30	Moy Annu		1,9		24,7	0,09			0,69		4,1						269,6		9,3
Hovmand M. F., 1979	R	T	30	Moy Annu		4,1		41,1	0,55					24,6						246,6		24,4
Landis M. S. et Keeler G. J., 1997	R (1/2)	H	7	Moy	0,862		7,719		0,059		0,233		1,384		0,016		56,849			6,597		
Lindberg S. E. et Harriss R. C., 1981	R	H (sol)	Après pluie	Moy			15,4		1,41				11,8								135	
<b>Nombre de valeurs (milieu rural)</b>					10	13	11	14	11	13	8	11	11	14	4	1	4	0	6	8	11	11
<b>Moyenne</b>					0,56	3,45	3,83	31,66	0,11	0,25	0,61	1,67	1,45	12,01	0,01	0,04	69,86		24,61	196,13	2,48	11,52
<b>Médiane</b>					0,60	2,40	4,50	28,90	0,07	0,20	0,52	0,82	0,72	4,85	0,01	0,04	69,77		13,27	190,15	2,60	9,30
<b>Décile inférieur</b>					0,25	1,66	1,53	7,34	0,04	0,10	0,21	0,69	0,41	2,07	0,01	0,04	23,28		5,25	59,27	0,46	5,20
<b>Décile supérieur</b>					0,90	6,66	6,13	44,95	0,13	0,54	1,14	3,89	2,80	23,25	0,02	0,04	116,51		55,30	316,10	3,46	18,10



Auteur(s) et date	site	Type (H,S,T, A)	période de collecte (jours)	Valeur prise en compte	Résultats d'analyses (concentrations en $\mu\text{g.l}^{-1}$ / flux en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )																	
					Cu		Zn		Cd		Ni		Pb		Hg		Al		Fe		Mn	
					Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux
<b>Retombées atmosphériques en milieu urbain</b>																						
Kaya G. et Tuncel G., 1997	U	H	7	Moy	6,1	1,42	0,03	9,3	9,5	4,1	4,1	0,77	19,1	6				750	11			
Landing W. M. et al., 1998	U	H	30 (H et T) / 6 (S)	Moy./ jour											0,011							
(Golomb D. et al., 1997)	U	H	3 à 7	Moy		1,92	7,4		0,6		8,2		2,34	0,01		0,08		0,1		2,7		
(Migon C. et al., 1997)	U	H	événement	moy annuel		1,6	106		0,09		1,9		1,6									
(Chesler R. et al., 1997)	U	H	événement	moy		2,8				0,7		3,7				144,4						
Migon C. et al., 1991	U	H		Moy		3,67	16,4		0,46				8,22									
Garrand S., 1999	U	H	7	Moy	2,2	6,3	15,1	29,6	1,91	4,2		2,8	7,5									
Garrand S., 1999	U	H	7	Moy	7,2	16,9	29,8	79,8	0,26	0,66		10,5	25,9									
Garrand S., 1999	U	H	7	Moy	3	6,2	34,1	75,3	0,09	0,19		13,5	33,6									
Vukmitovic Z. et al., 1996	U	H	7	Moy Annu								42,2										
Vukmitovic Z. et al., 1997	U	H	7	Moy Annu		36		95					37									
Church T. M. et al., 1984	U	H	Après pluie	Moy. Mens.	0,68	2,3	6,38	22	0,18	0,6	0,79	2,7	3,02	10,3				15,4	53	1,36	4,7	
Migon C. et al., 1997	U	S	7	moy annuel		4,4		114		0,09		1,8		7								
Vukmitovic Z. et al., 1996	U	S	7	Moy Annu									25,05									
Vukmitovic Z. et al., 1997	U	S	7	Moy Annu		13		26					26									
Yi S. M. et al., 1997	U	S	1											224								
Landing W. M. et al., 1998	U	T	30 (H et T) / 6 (S)	Moy./ jour											0,02							
Andersen A. et	U	T	7	moy				323,3				10,4		219,2	33,7					1504		

Auteur(s) et date	site	Type (H,S,T, A)	période de collecte (jours)	Valeur prise en compte	Résultats d'analyses (concentrations en $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ / flux en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ )																	
					Cu		Zn		Cd		Ni		Pb		Hg		Al		Fe		Mn	
					Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux	Conc	Flux
al., 1978																						
Garnaud S., 1999	U 1/2	T	7	Moy		7		44,9		0,22												
Kocillari E., 1999	U T	T	7	Moy	12	11,8			1,3	1,4												
<b>Nombre de valeurs (milieu urbain)</b>					6	14	5	13	6	11	3	6	8	16	4	0	1	1	2	4	1	2
<b>Moyenne</b>					5,20	8,24	17,08	73,00	2,21	1,15	1,86	4,30	13,57	40,91	8,44		144,40	0,08	382,7	392,03	1,36	3,70
<b>Médiane</b>					4,55	5,30	15,10	44,90	0,78	0,60	0,79	2,30	12,00	11,90	0,02		144,40	0,08	382,7	32,00	1,36	3,70
<b>Décile inférieur</b>					1,44	1,70	2,57	10,72	0,14	0,09	0,72	1,29	2,95	4,17	0,01		144,40	0,08	88,86	3,37	1,36	2,90
<b>Décile supérieur</b>					9,60	15,73	32,38	112,4	5,71	4,10	3,44	9,30	26,03	128,10	23,60		144,40	0,08	676,5	1068,7	1,36	4,50

**Annexe 2. Conditions d'analyse des éléments métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) en SAA-ET**

Cadmium

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	5	10
2	120	5	30
3	800	40	10
4	30	1	15
5	1 600	0	3
6	30	5	1

Volume de l'échantillon injecté = 40 µL ; volume du modificateur de matrice = 1 µL

Cuivre

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	15	10
2	120	5	30
3	1 100	15	20
4	50	5	5
5	2 300	0	2
6	2 650	1	3
7	50	5	5

Volume de l'échantillon injecté = 20 µL

Plomb

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	1	25
2	120	1	30
3	600	1	30
4	30	1	6
5	1 800	0	5
6	2 450	2	2
7	30	5	5

Volume de l'échantillon injecté = 30 µL ; volume du modificateur de matrice = 1 µL.

Zinc

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	1	25
2	120	1	30
3	700	1	30
4	30	1	6
5	1 800	0	5
6	2 450	1	1
7	30	5	5

Volume de l'échantillon injecté = 3 µL.

**Annexe 3.** Comparaison des flux métalliques ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ) recueillis par les collecteurs de RT du Cereve et du LISA à Créteil (2 + 2) et dans le Morvan (1 RT Cereve et 2 RT LISA)

<b>CRETEIL</b>	<b>n</b>	<b>moyenne</b>	<b>médiane</b>	<b>Décile inf</b>	<b>Décile sup</b>
Pb					
CEREVE 1	17	26,3	24,4	19,2	35,5
CEREVE 2	15	25,0	26,4	15,8	32,8
LISA 1	9	22,6	24,3	9,6	36,9
LISA 2	2	10,3	10,3	7,5	13,1
Cu					
CEREVE 1	17	27,5	20,6	17,7	43,5
CEREVE 2	15	25,2	26,2	17,0	30,4
LISA 1	9	21,3	22,1	11,0	29,2
LISA 2	2	11,9	11,9	9,2	14,6
Cd					
CEREVE 1	17	0,9	0,5	0,2	2,9
CEREVE 2	15	0,9	0,4	0,2	2,3
LISA 1	9	0,5	0,4	0,2	0,9
LISA 2	2	0,1	0,1	0,1	0,2
<b>MORVAN</b>	<b>n</b>	<b>moyenne</b>	<b>médiane</b>	<b>Décile inf</b>	<b>Décile sup</b>
Cu					
CEREVE	5	8,1	8,5	4,8	11,4
LISA 1	6	7,7	5,8	3,2	14,2
LISA 2	6	7,4	6,4	3,4	12,5
Pb					
CEREVE	5	7,3	5,7	2,0	13,4
LISA 1	6	5,9	6,0	0,0	11,7
LISA 2	6	6,0	5,7	0,0	12,3
Cd					
CEREVE	5	1,0	1,1	0,5	1,3
LISA 1	6	0,8	0,9	0,6	1,0
LISA 2	6	0,9	0,9	0,6	1,1

Annexe.4. Résultat des flux de retombées atmosphériques sèches, humides et totales à Créteil avec les flux de pluie hebdomadaires

( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ )	Sem 1	Sem 2	Sem 3	Sem 4	Sem 5	Sem 6	Sem 7	Sem 8	Sem 9	Sem 10	Sem 11	Sem 12	Sem 13	Sem 14	Sem 15	Sem 16	Sem 17	Sem 18	
Pb	12 au 19 nov	19 au 26 nov	26 nov au 03	03 au 10 déc	07 au 14 jan	14 au 21 jan	21 au 28 jan	28 jan au 04	04 au 11 fév	11 au 18 fév	18 au 25 fév	25 fév au 3	03 au 10	10 au 17	17 au 24	24 au 31	31 mars	18 au 21 avr	
Flux RS	14,5	19,9	18,8	14,4													7,5	7,2	
Flux RH	7,0	6,8	2,6	4,4														13,6	4,1
Flux RT1	33,9	19,2	21,2	30,4	30,1	22,9	39,8	37,9	24,4	22,2	22,1	21,0	31,3	32,8	19,1	25,0		13,1	
Flux RT2	33,5	14,2	14,5	19,2	39,6	20,4	29,6	22,9			31,7	26,4	30,4	30,0	17,9	26,9		17,7	
RS+RH	21,5	26,8	21,5	18,8														21,1	11,3
Cu																			
Flux RS	18,6	29,1	30,4	27,1														8,0	27,2
Flux RH	8,1	19,6	10,0	20,6														11,6	7,0
Flux RT1	29,0	42,1	45,5	69,8	17,4	20,5	19,9	18,4	30,1	17,9	28,5	18,8	27,4	27,0	14,1	20,4		20,6	
Flux RT2	25,6	24,1	28,0	41,2	26,2	16,4	20,0	27,3			29,0	29,9	30,8	27,4	14,2	19,5		17,9	
RS+RH	26,7	48,7	40,4	47,6														19,6	34,1
Cd																			
Flux RS	0,1	0,2	0,2	0,2														0,1	1,8
Flux RH	0,1	0,1	0,0	0,1														0,6	1,7
Flux RT1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,7	0,5	3,4	0,2	3,0	0,5	0,6	0,6	2,8	0,2	0,1	0,4		1,1	
Flux RT2	0,3	0,2	2,1	0,3	0,9	0,3	2,6	0,2			2,4	1,0	0,4	0,2	0,5	0,4		1,0	
RS+RH	0,2	0,3	0,2	0,3														0,6	3,5
Flux de pluie (mm/j)	0,9	0,4	0,1	1,1	0,7	0,01	1,1	0,9	1,7	3,1	0,6	2,5	1,4	0,2	0,6	1,8		4,0	0,3

*Annexe 5. Résultat des flux de retombées atmosphériques sèches, humides et totales dans le Morvan avec les flux de pluie hebdomadaires*

( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ )	Sem A	Sem B	Sem C	Sem D	Sem E	Sem F	Sem G	Sem H	Sem I	Sem J
<b>Cu</b>	<b>03 au 10 mai</b>	<b>10 au 17 mai</b>	<b>17 au 24 mai</b>	<b>24 au 31 mai</b>	<b>31 mai au 7 jui</b>	<b>07 au 14 jui</b>	<b>14 au 21 jui</b>	<b>21 au 28 jui</b>	<b>28 jui au 6</b>	<b>06 au 13 juil</b>
<b>Flux RS</b>	3,1	2,1	1,0	0,8	3,6	3,2	13,7	2,8	3,8	1,3
<b>Flux RH</b>	4,0	4,6	1,5	7,1		0,7	0,0	0,9	0,0	3,0
<b>Flux RT</b>	12,5		0,5			18,5	6,8	8,2		
<b>RS+RH</b>	7,1	6,8	2,6	7,8	3,6	3,9	13,7	3,7	3,8	4,3
<b>Pb</b>										
<b>Flux RS</b>	3,1	2,9	60,3	25,5	9,3	4,1	26,3	9,4	75,3	67,8
<b>Flux RH</b>	8,4	4,3	1,4	3,3	8,1	11,7	0,0	3,8	9,4	1,4
<b>Flux RT</b>	130,7		1,3			17,5	2,6	3,3		
<b>RS+RH</b>	11,5	7,2	61,6	28,9	17,4	15,8	26,3	13,1	84,7	69,2
<b>Cd</b>										
<b>Flux RS</b>	0,2	0,5	0,3	0,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,7	0,5
<b>Flux RH</b>	0,5	0,3	0,1	0,5	0,7	0,7	0,0	0,2	0,9	0,6
<b>Flux RT</b>	0,4		0,3			0,7	0,3	0,1		
<b>RS+RH</b>	0,7	0,8	0,4	0,8	1,1	0,9	0,4	0,5	1,5	1,0
<b>Flux de pluie (mm/l)</b>	<b>1,1</b>	<b>4,6</b>	<b>2,3</b>	<b>5,7</b>	<b>8,9</b>	<b>4,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,9</b>	<b>7,7</b>	<b>10,97</b>

**Annexe.6.** Flux intégrés sur une année des retombées totales en milieux urbains, péri-urbains et ruraux

<b>PARIS</b>		21/05/96 au 22/10/97			
	<b>Cadmium</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Plomb</b>	<b>Zinc</b>	<b>Pluvio (mm/an)</b>
<b>Flux total (kg.km-2.an-1)</b>	<b>0,2</b>	<b>9</b>	<b>29</b>	<b>44</b>	<b>492</b>
<b>CHATOU</b>		14/02/95 au 25/07/95			
	<b>Cadmium</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Plomb</b>	<b>Zinc</b>	<b>Pluvio (mm/an)</b>
<b>Flux annuel (kg/km<sup>2</sup>/an)</b>	<b>0,3</b>	<b>8</b>	<b>31</b>	<b>76</b>	<b>774</b>
<b>CRETEIL</b>		10/11/94 au 17/01/95			
	<b>Cadmium</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Plomb</b>	<b>Zinc</b>	<b>Pluvio (mm/an)</b>
<b>flux annuel (kg/km<sup>2</sup>/an)</b>	<b>1</b>	<b>25</b>	<b>39</b>	<b>113</b>	<b>794</b>
<b>FONTAINBLEAU</b>		18/09/96 au 05/11/97			
	<b>Cadmium</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Plomb</b>	<b>Zinc</b>	<b>Pluvio (mm/an)</b>
<b>flux annuel (kg/km<sup>2</sup>/an)</b>	<b>0,1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>18</b>	<b>1185</b>
<b>CRETEIL</b>		19/11/99 au 27/04/00			
	<b>Cadmium</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Plomb</b>	<b>Pluvio (mm/an)</b>	
	0,5	11,1	7,2	596	
<b>MORVAN</b>		03/05/00 au 12/07/00			
	<b>Cadmium</b>	<b>Cuivre</b>	<b>Plomb</b>	<b>Pluvio (mm/an)</b>	
	0,3	2	12,3	1694	