



Membre agréé
du réseau
Aimo

Réseau de surveillance de la qualité de l'air sur la région Centre

135, rue du Faubourg Bannier - 45000 Orléans
Tél : 02-38-78-09-49 Email : ligair@ligair.fr

ETUDE DES METAUX LOURDS DANS L'AIR AMBIANT EN REGION CENTRE

BOUTONNET Fabien

Stage du 3 avril au 30 juin 2000
Maître de stage : M Patrice COLIN

Université d'Orléans
Maîtrise de Chimie
Option Chimie Energie Environnement

Année universitaire 1999-2000

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I Présentation de LIG’AIR	2
1 - Les stations de mesure	3
2 - Acquisition des données	4
3 - Indice Atmo	4
II Métaux lourds réglementés	5
1 - Définition des métaux lourds	5
2 - Pourquoi surveiller les métaux lourds dans l’atmosphère ?	5
3 - Propriétés de l’arsenic, cadmium, nickel et plomb	5
4 - Normes	8
III Etats des lieux sur la région Centre	9
1 - Campagne MOUSSE	9
2 - Campagne LICHEN	12
IV Mise en place d’une technique de surveillance des métaux lourds	16
1 - Choix du matériel	16
2 - Campagnes de mesure	17
3 - Comparaison avec d’autres villes	22
4 - Intercomparaisons	23
5 - Conclusion sur la méthode utilisée	24
CONCLUSION	28

Liste des annexes :

Annexe 1 : Cartographie des stations de mesure sur la région Centre

Annexe 2 : Caractéristiques des polluants mesurés par LIG’AIR

Annexe 3 : Seuils de pollution

Annexe 4 : Cartographies de la région Centre réalisées à partir de l’étude sur les mousses

INTRODUCTION

Les activités humaines sont la cause du rejet de nombreux polluants dans l'atmosphère. Très récemment, la prise de conscience de ce type de pollution a abouti à la loi sur l'air du 30 décembre 1996 qui reconnaît au public le droit à l'information sur la qualité de l'air. Aussi, depuis quelques années, un réseau de surveillance de la qualité de l'air s'est mis en place. Il est appelé à s'étendre pour couvrir l'ensemble du territoire conformément à la loi.

Les principaux polluants mesurés actuellement par ces réseaux sont les oxydes d'azote (NO et NO₂), le dioxyde de soufre (SO₂), l'ozone troposphérique (O₃), les particules en suspension (Ps) et le monoxyde de carbone (CO). Mais d'autres polluants sont ou seront visés par les directives tels que les HAM (Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques comme le Benzène ou le Toluène), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques comme le benzo(a)pyrène) et les métaux lourds.

Concernant les métaux lourds, les directives européennes 88/884/CE, 99/30/CE pour le plomb et 96/62/CE pour l'arsenic, le cadmium, et le nickel recommandaient de surveiller ces éléments au début de l'an 2000. En effet, ces 4 éléments dont les sources sont diverses présentent des potentiels toxiques : l'arsenic, le cadmium et le nickel sont cancérigènes alors que le plomb peut perturber le système nerveux.

Mais, actuellement, mis à part le plomb suivi depuis quelques années dans certains réseaux, la surveillance des autres métaux n'est pas encore effective.

Aussi, LIG'AIR qui est le réseau de surveillance de la qualité de l'air sur la région Centre envisage à court terme, leur surveillance en continu. Pour réaliser cette surveillance, LIG'AIR doit appréhender au mieux les techniques de prélèvement et d'analyse de ces métaux dans l'atmosphère.

Dans un premier temps, mon travail a consisté à effectuer un état des lieux concernant les métaux lourds sur la région Centre au travers d'études sur des bio accumulateurs : les mousses et les lichens. Ces études ont indiqué les sites les plus touchés ainsi que pour le plomb, l'évolution des teneurs de 1992 à 1998.

Enfin, LIG'AIR a procédé à des campagnes ponctuelles sur les villes de Châteauroux, Orléans et Tours. Des prélèvements journaliers ont été réalisés sur des filtres et envoyés dans des laboratoires pour analyse. Ces études ont pour but de connaître les niveaux de concentration sur ces villes mais aussi de valider la méthode au travers d'inter comparaison. Mon travail a alors consisté à étudier et essayer d'interpréter ces données en vue de la mise en place d'une surveillance en continu de ces éléments.

I - Présentation de LIG'AIR



LIG'AIR est une association régionale du type loi de 1901 créée le 27 novembre 1996 pour assurer la surveillance de la qualité de l'air en région Centre. Elle appartient au réseau national de surveillance et d'information sur l'air (**Atmo**), regroupant 39 réseaux de mesures agréés par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

LIG'AIR, présidée par Jean-Pierre SUEUR, maire d'Orléans et président de la Communauté de Communes de l'Agglomération Orléanaise, est constituée de 4 collèges :

- ◆ L'Etat et les établissements publics
- ◆ Les collectivités locales et leur groupement
- ◆ Les industries émettrices de polluants
- ◆ Les organismes qualifiés et les associations

L'association a pour rôles la surveillance de la qualité de l'air sur les 6 départements de la région Centre (Cher, Eure-et-Loir, Indre, Indre-et-Loire, Loir-et-Cher, et Loiret), l'information et la diffusion de ces résultats.

Pour remplir ces missions, LIG'AIR dispose actuellement d'un laboratoire mobile et de 15 stations fixes de mesure réparties sur les agglomérations de Bourges, Orléans, Tours et Chartres ainsi que dans le parc de Chambord (*voir annexe 1 : cartographie des stations de mesure sur la région centre*).

Afin de couvrir l'ensemble des départements de la région, des études sont en cours pour l'implantation d'une station dans les villes de Châteaurox et de Blois.

Enfin, depuis le 11 août 1998, LIG'AIR s'est vue confier la maintenance et le suivi permanent des données recueillies par une balise de mesure de la radioactivité, située à la Source. Cette balise permet la surveillance des taux de radioactivité artificielle (alpha, bêta et iode 131) et naturelle (radon).

Les polluants mesurés actuellement sont les oxydes d'azote (NO et NO₂), l'ozone, le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone ainsi que les particules en suspension de diamètre aérodynamique inférieure à 10µm. (*voir annexe 2 : Caractéristiques des polluants mesurés par LIG'AIR*). Dans un avenir proche, LIG'AIR envisage conformément à la loi, la surveillance en continu des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) et des métaux lourds (cadmium, arsenic, nickel et plomb).

1- Les stations de mesure

Toutes les stations fixes ne sont pas identiques. Suivant leur emplacement, les polluants mesurés vont différer.

Il existe 5 types de station :

➤ **Les stations urbaines denses**

Elles mesurent la pollution moyenne sur une agglomération. Elles sont situées dans des quartiers densément peuplés (entre 3000 et 4000 habitants/km²). Elles ne doivent pas être exposées directement à une source de pollution et représentent ainsi l'air inhalé par la majorité des citoyens.

Ces stations mesurent les teneurs en particules en suspension (Ps), en oxydes d'azote (NO et NO₂), en ozone (O₃), et en dioxyde de soufre (SO₂). Les mesures recueillies sont utilisées pour calculer l'indice **Atmo**.

LIG' AIR exploite actuellement 7 stations de ce type et prévoit d'en installer 2 autres sur les villes de Blois et Châteauroux avant la fin de l'année 2000.

➤ **Les stations périurbaines**

Elles sont situées en périphérie des grandes villes et ont pour rôle l'étude de l'évolution de polluants photochimiques comme l'ozone (O₃).

LIG' AIR dispose de 3 stations de ce type.

➤ **Les stations de proximité automobile**

Elles doivent mesurer la pollution maximale respirée en ville ; aussi, elles doivent être implantées à moins de 10 m d'une route à grand trafic routier dont la densité de circulation doit être supérieure à 10 000 véhicules par jour. Sur ces stations, il est nécessaire d'utiliser un comptage des véhicules.

Les polluants mesurés sont uniquement ceux d'origine automobile : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO et NO₂), les particules en suspension (Ps).

LIG' AIR possède 2 stations de ce type : une à Orléans, Place Gambetta et une à Tours, rue de Mirabeau.

➤ **Les stations rurales**

Le but est de mesurer les teneurs de fond en ozone (O₃). Aussi, ce type de station est implanté dans des zones de population faible et éloigné de toute activité importante.

La station de Chambord est la seule de ce type actuellement à LIG' AIR.

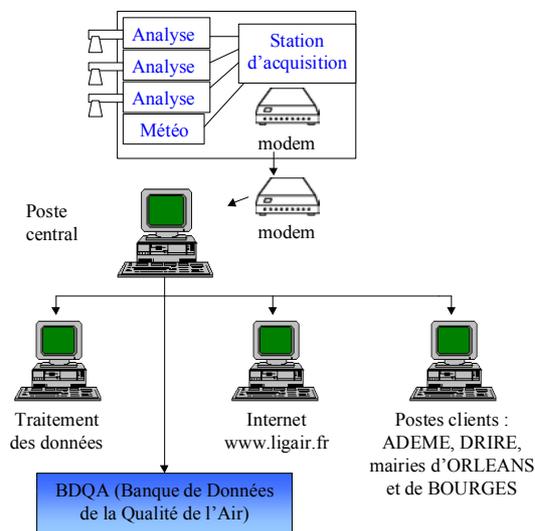
➤ **Les stations de proximité industrielle**

Elles doivent se trouver à proximité d'une source zone industrielle émettrice de polluants. Leur objectif est la mesure de l'impact d'une source ponctuelle sur la qualité de l'air.

LIG' AIR ne dispose pas de station de ce type.

2 - Acquisition des données

Les stations sont équipées d'un ou plusieurs analyseurs mesurant les polluants en continu. Les résultats obtenus sont transmis à une station d'acquisition et moyennés en valeurs quart-horaires.



Le poste central situé à LIG'AIR interroge 3 fois par jour vers 8 heures, 12 heures et 16 heures, via une ligne téléphonique, chaque station d'acquisition. Les données récupérées sont alors validées, archivées et mises à disposition des postes clients et sur le site Internet (www.ligair.fr) grâce au logiciel Pol'Air.

En cas de dépassements de seuils (*voir annexe 3 : Seuils de pollution*), les stations envoient un message d'alerte au poste central.

3 - Indice **A_tmo**

Chaque jour, LIG'AIR s'engage à communiquer un indice appelé indice **A_tmo** variant de 1 à 10 caractérisant la qualité globale de l'air sur chaque agglomération surveillée (figure ci-dessous). Le mode de calcul ainsi que les qualificatifs de cet indice ont été modifiés par un arrêté entré en vigueur le 18 mars 2000.

10	Très mauvais
9	Mauvais
8	Mauvais
7	Médiocre
6	Médiocre
5	Moyen
4	Bon
3	Bon
2	Très bon
1	Très bon

Cet indice est calculé à partir d'au moins deux stations urbaines denses situées sur une agglomération. Les polluants pris en compte sont le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote, l'ozone et les particules en suspension.

Pour chaque polluant, un sous-indice est calculé en fonction des maxima horaires pour l'ozone, le dioxyde d'azote et depuis mars 2000 le dioxyde de soufre et des moyennes journalières pour les particules en suspension. L'indice du jour va correspondre au maximum des sous-indices.

Concrètement l'indice **A_tmo** du jour est calculé à partir de 16h30 pour les agglomérations de Bourges, Orléans, Chartres et Tours. Il est transmis, accompagné d'une tendance pour le lendemain, au Journal de l'air géré par l'ADEME ainsi qu'à une dizaine d'organismes régionaux (médias et collectivités locales).

II - Métaux lourds réglementés

1-Définition des métaux lourds

Le protocole métaux-lourds de la convention de Genève désigne par le terme « métaux-lourds », les métaux ou dans certains cas les métalloïdes et leurs composés qui ont une masse volumique supérieure à $4,5 \text{ g/cm}^3$. D'un point de vue scientifique, le terme « métaux lourds » est progressivement remplacé par « éléments traces métalliques ». Les éléments sont dits traces lorsque leur concentration est inférieure à un pour mille dans la croûte terrestre, ou 0.1 pour mille dans les êtres vivants ($< 100\text{mg/kg}$ Matière Sèche).

2-Pourquoi surveiller les métaux lourds dans l'atmosphère ?

La majorité des éléments métalliques présents dans l'atmosphère, à l'exception du mercure, est associée à des aérosols c'est-à-dire des petites particules liquides et/ou solides en suspension dans l'air.

Ces éléments métalliques sous forme particulaire sont toxiques pour l'homme et l'environnement. Aussi, les directives européennes (82/884/CE ; 99/30/CE) concernant le **plomb** et la directive européenne 96-62 CE du 27 septembre 1996 pour **l'arsenic, le cadmium et le nickel** recommandent une surveillance de ces éléments dans l'atmosphère.

De plus, une directive européenne fixant les valeurs seuils annuelles à ne pas dépasser est en cours d'élaboration.

3-Propriétés de l'arsenic, cadmium, nickel et plomb

Ces 4 métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre et peuvent ainsi se trouver dans l'atmosphère à cause de processus naturels (éruptions volcaniques, érosion...). Mais, les activités humaines sont des sources importantes de rejet sous forme particulaire. Chacun de ces métaux a ses propres caractéristiques.

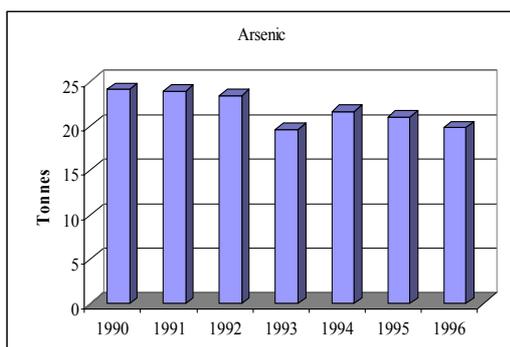
➔ ARSENIC

Elément de masse volumique $5,7\text{g/cm}^3$, l'arsenic est un élément à tension de vapeur élevée. Pourtant sa phase vapeur ne représente que 10% de l'arsenic total présent dans l'air ambiant.

➤ Sources

Les sources principales sont l'extraction du cuivre, les installations de combustion (essentiellement du charbon), les ateliers de métaux ferreux et non ferreux, les usines d'incinération des ordures ménagères, l'industrie du verre, le traitement du bois, et l'agriculture (l'arsenic est utilisé dans la fabrication des herbicides et des pesticides).

➤ Volume des émissions anthropiques en France



Globalement, les émissions anthropiques d'arsenic ont diminué de 18% de 1990 à 1996 passant de 24,1 à 19,8 tonnes.

Source : EMEP

➤ **Effet sur la santé**

L'homme absorbe l'arsenic principalement par la nourriture et la boisson mais aussi par inhalation. Tous les composés de l'arsenic ne sont pas toxiques. Le plus toxique est l'arsenic inorganique qui s'accumule dans la peau, les cheveux et les ongles. Ses effets peuvent être ressentis dès les faibles concentrations. Ils pourraient favoriser l'apparition de cancer du poumon, des reins, et de la vessie.

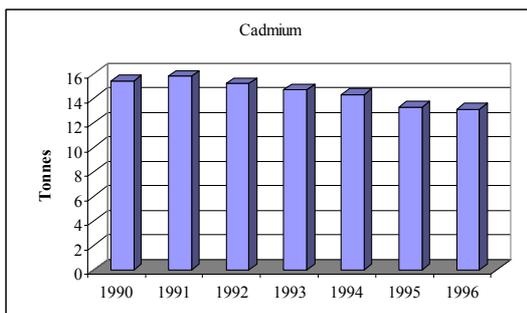
➔ **CADMIUM**

Élément de masse volumique de $8,6 \text{ g/cm}^3$, le cadmium est un élément peu répandu. C'est un métal très volatil (pression de vapeur élevée) qui possède une très grande résistance à la corrosion, un bas point de fusion et constitue un excellent conducteur de l'électricité.

➤ **Sources**

Les sources d'émission sont les fonderies de zinc, la métallurgie (fabrication d'alliages...), l'incinération des ordures ménagères, la combustion de combustibles fossiles, les industries de la céramique, de la porcelaine et de la peinture (utilisation dans les pigments pour peintures), l'agriculture, ainsi que l'usure des pneumatiques des avions et des véhicules automobiles.

➤ **Volume des émissions anthropiques en France**



Après une augmentation de 1990 à 1991, les émissions anthropiques de cadmium ont diminué de 17% entre 1991 et 1996 passant de 15,8 à 13,1 tonnes.

Source : EMEP

➤ **Effet sur la santé et l'environnement**

Le cadmium pénètre dans le corps soit par voie respiratoire lors d'inhalation de poussières ou d'aérosols soit par ingestion de nourriture ou de boissons contaminées.

Il présente un potentiel toxique élevé. Il se détecte dans le sang et les urines et s'accumule dans le foie et les reins. Il est responsable de troubles hépato-digestifs, sanguins, rénaux, osseux, et nerveux.. De plus, les oxydes, chlorures, sulfates et sulfures de cadmium sont classés cancérogènes.

Le cadmium est aussi néfaste pour l'environnement car il perturbe l'écosystème forestier (décomposition de la matière organique). Chez les mammifères, il entraîne l'anémie, la diminution de la reproduction et de la croissance avec des lésions du foie et des reins. Enfin, chez les poissons, il induit une faible concentration d'hémoglobine dans le sang et une perte de calcium.

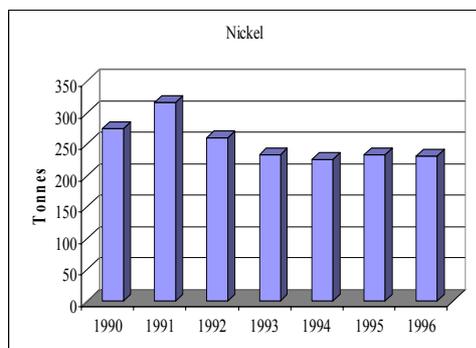
➔ **NICKEL**

De masse volumique de $8,9 \text{ g/cm}^3$, le nickel est un élément dur, malléable et bon conducteur de chaleur et d'électricité.

➤ **Sources**

Les principales sources d'exposition au nickel sont la fabrication d'acier inox, la combustion de fuels et d'huiles, l'incinération des ordures ménagères en particulier les batteries au nickel/cadmium, les usines métallurgiques (fabrication d'alliage et d'acier inox), la fabrication des pigments pour peinture.

➤ **Volume des émissions anthropiques en France**



Les émissions anthropiques de nickel en 1996 sont inférieures à celles de 1990 (232 tonnes contre 275 en 1990). Mais depuis 1990, cette décroissance n'a pas été régulière : après une augmentation en 1991 par rapport à l'année précédente, il y eu de 1991 à 1993 une baisse importante (-26%). Depuis, le volume des émissions stagne autour de 230 tonnes.

Source : EMEP

➤ **Effet sur la santé et l'environnement**

Le nickel est un oligo-élément indispensable à l'organisme. Mais à doses élevées, il devient toxique. En effet, pour les personnes sensibles, il peut entraîner une allergie par contact avec la peau ou par sa présence dans la nourriture entraînant des manifestations cutanées et respiratoires (asthmes). De plus, les composés du nickel (comme le nickel carbonyle) sont cancérogènes pour le nez et les poumons

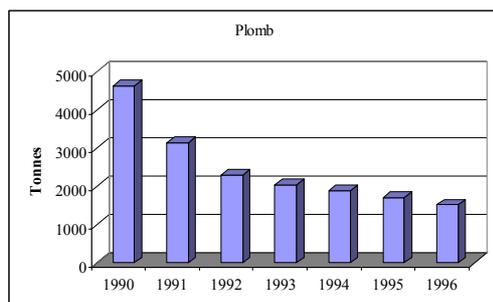
➔ **PLOMB**

Le plomb est un élément de masse volumique de 11,35 g/cm³.

➤ **Sources**

La source majeure de rejet de plomb est le trafic routier. En effet, les dérivés du plomb ont longtemps été utilisés comme additifs antidétonants dans les carburants plombés. Dans une moindre mesure, la sidérurgie, les industries des métaux ferreux et non ferreux, l'industrie du plastique, les industries de décapage et de traitement des métaux, l'incinération des déchets, la combustion du bois, les cimenteries, les verreries et les industries de fabrication des accumulateurs sont aussi des sources d'émission.

➤ **Volume des émissions anthropiques en France**



Source : EMEP

Les émissions anthropiques de plomb ne cessent de diminuer depuis 1990 passant de 4622 tonnes en 1990 à 1511 tonnes en 1996 soit une diminution d'un facteur d'environ 3.

Cette baisse est principalement due à l'utilisation croissante de l'essence sans plomb, à la diminution de la teneur en plomb dans l'essence « plombée » et à la diésélisation du parc automobile français.

En effet, en France, la teneur en plomb du supercarburant plombé est passée de 0,4 g/L avant 1989 à 0,13 g/l en 1991. Enfin, depuis, le 1^{er} janvier 2000, le carburant plombé n'existe plus. Seule l'essence sans plomb dont la teneur en plomb est limitée à 0,005 g/L est autorisée.

➤ **Effet sur la santé et l'environnement**

La période biologique du plomb est très longue, de sorte qu'il va s'accumuler dans l'organisme. Le plomb induit une anémie à forte dose, perturbe le système nerveux et les reins. Il peut provoquer en particulier des troubles psychomoteurs chez l'enfant. A faible concentration, il pourrait affecter le développement cérébral des enfants. De plus, l'acétate et le phosphate de plomb présentent des effets mutagènes.

Enfin, le plomb et ses composés ont des effets sur l'environnement : effet neurologique du plomb méthylé sur le comportement de la méso-faune et macro-faune, et inhibition de l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique

4-Normes

➤ **Traité international**

Un protocole sur les métaux lourds a été adopté et signé à Aarhus au Danemark en 1998. Son objectif est de réduire globalement les émissions de cadmium, de plomb (et de mercure) par rapport aux niveaux de 1990 ou de toute autre année allant de 1985 à 1995 inclus.

➤ **Valeur OMS 1996**

Actuellement, excepté pour le plomb, les seules références sont les normes OMS de 1996.

Elément	Période considérée	Valeur guide OMS 1996
Arsenic	-	Risque pour une vie entière d'avoir de $1,5 \cdot 10^{-6}$ d'avoir un cancer pour une exposition à une concentration de 1 ng/m^3
Cadmium	1 an	5 ng/m^3
Nickel	-	Risque pour une vie entière d'avoir de $3,8 \cdot 10^{-7}$ d'avoir un cancer pour une exposition à une concentration de 1 ng/m^3
Plomb	1 an	500 ng/m^3

Pour l'arsenic et le nickel, l'OMS ne donne pas de valeur limite mais un incrément de risque d'avoir un cancer pour une exposition durant une vie entière à une concentration donnée.

➤ **Directive sur le plomb**

Les teneurs en plomb sont réglementées par une directive française

Le décret n°98-360 du 6 mai 1998 fixe une valeur limite et un objectif de qualité de l'air :

- ➔ Valeur limite : $2 \mu\text{g/m}^3$ en moyenne sur une année
- ➔ Objectif de qualité : $0,5 \mu\text{g/m}^3$ en moyenne sur une année

➤ **Future directive européenne**

Une directive européenne est en cours d'élaboration.

Elément	Norme (en ng/m ³)
Arsenic	7
Cadmium	5
Nickel	10
Plomb	500

Le tableau ci-contre donne les futures valeurs seuils (moyennes annuelles) en As, Cd, Ni et Pb incluses dans cette prochaine directive.

III - Etats des lieux sur la région Centre

Dans le cadre du PRQA Plan Régionale de la Qualité de l'Air), pour se rendre compte des grandes tendances sur la région Centre concernant les métaux lourds, j'ai exploité les résultats de 2 études réalisées sur des bioaccumulateurs : une campagne nationale sur les mousses et une campagne régionale sur les lichens.

1 – Campagne MOUSSE

Le réseau « Mousses-Métaux » mis en place par l'ADEME et l'université Paris VI a pour objectif l'évaluation à long terme des niveaux de pollution de fond résultant des retombées des métaux lourds d'origine atmosphérique. Ce réseau fait partie d'un programme européen d'estimation des dépôts atmosphériques de métaux comprenant 28 pays.

Concrètement, en France des mousses ont été récoltées en 1996 afin d'analyser trois pousses annuelles (celles de 1993, 1994 et 1995) et ainsi d'estimer les dépôts totaux accumulés en moyenne par la mousse sur ces 3 années.

L'étude ne sera faite que pour la région Centre.

a) Choix des mousses

Les mousses ont été choisies car elles présentent des critères morphologiques et physiologiques intéressants :

- Elles n'ont pas d'appareil racinaire et ne prélèvent ainsi pas d'éléments dans les sols ; les apports proviennent exclusivement de l'atmosphère
- Elles présentent une grande surface de contact avec l'air
- La disposition des feuilles est un piège très efficace pour les particules
- Elles vivent plusieurs années et sont actives en hiver

Aussi, elles vont accumuler les polluants d'origine atmosphérique (méthode de bio-accumulation). Les concentrations dosées dans les mousses donnent ainsi une estimation des retombées atmosphériques moyennes sur 3 ans.

b) Localisation des sites de récolte

Les mesures doivent être représentatives d'une pollution de fond c'est-à-dire qu'elles ne doivent pas être influencées par la proximité d'une source de pollution. Ainsi, les sites sélectionnés se trouvent à plus de 300 mètres d'une autoroute et de voies à grande circulation, à plus de 100 mètres des routes secondaires et de maisons, et éloignés des villages et des industries.

Au total, sur l'ensemble du territoire français, 563 échantillons ont été récoltés sur 512 sites. La répartition de ces sites a été effectuée de façon à avoir en moyenne une récolte pour 1000 km². Aussi, pour la région Centre, 39 mousses ont été cueillies sur 36 sites.

c) Eléments analysés

37 éléments ont été analysés à partir de ces mousses. Mais on ne s'intéressera qu'aux Plomb, Nickel, Arsenic et Cadmium dont les valeurs seuils dans l'atmosphère sont réglementées ou seront prochainement réglementées.

d) Résultats de la campagne de 1996

Les résultats des dosages en métaux donnés par Galsomies et al sont exprimés en microgramme par gramme de matière sèche ($\mu\text{g/gMS}$)

Le tableau suivant donne la situation de la région Centre par rapport à l'ensemble de la France.

Elément	Moyenne régionale en $\mu\text{g/gMS}$	Moyenne nationale en $\mu\text{g/gMS}$	Ecart en % par rapport à la moyenne nationale	Classement de la région
Arsenic	0,35	0,42	-17	10*
Cadmium	0,22	0,28	-21,5	10
Nickel	2,37	2,81	-16	10
Plomb	12,97	12,35	+5	16

(*) : Classement sur 21 régions car les données concernant la région Nord ne sont pas disponibles.

La région Centre est relativement épargnée par la pollution des métaux lourds. En effet, pour 3 éléments sur 4 (Cadmium, Nickel, Arsenic), la teneur moyenne sur la région est inférieure à la teneur moyenne nationale. Par contre, pour le plomb, la teneur moyenne sur la région est supérieure à la moyenne nationale. Cela provient surtout d'une très forte teneur dans le nord du Loiret où la concentration mesurée sur un site près de la commune d'Erceville est la plus importante mesurée sur l'ensemble de la France. Des usines de fabrication et de recyclage de batteries au plomb implantées à quelques kilomètres de distance pourraient expliquer une telle contamination.

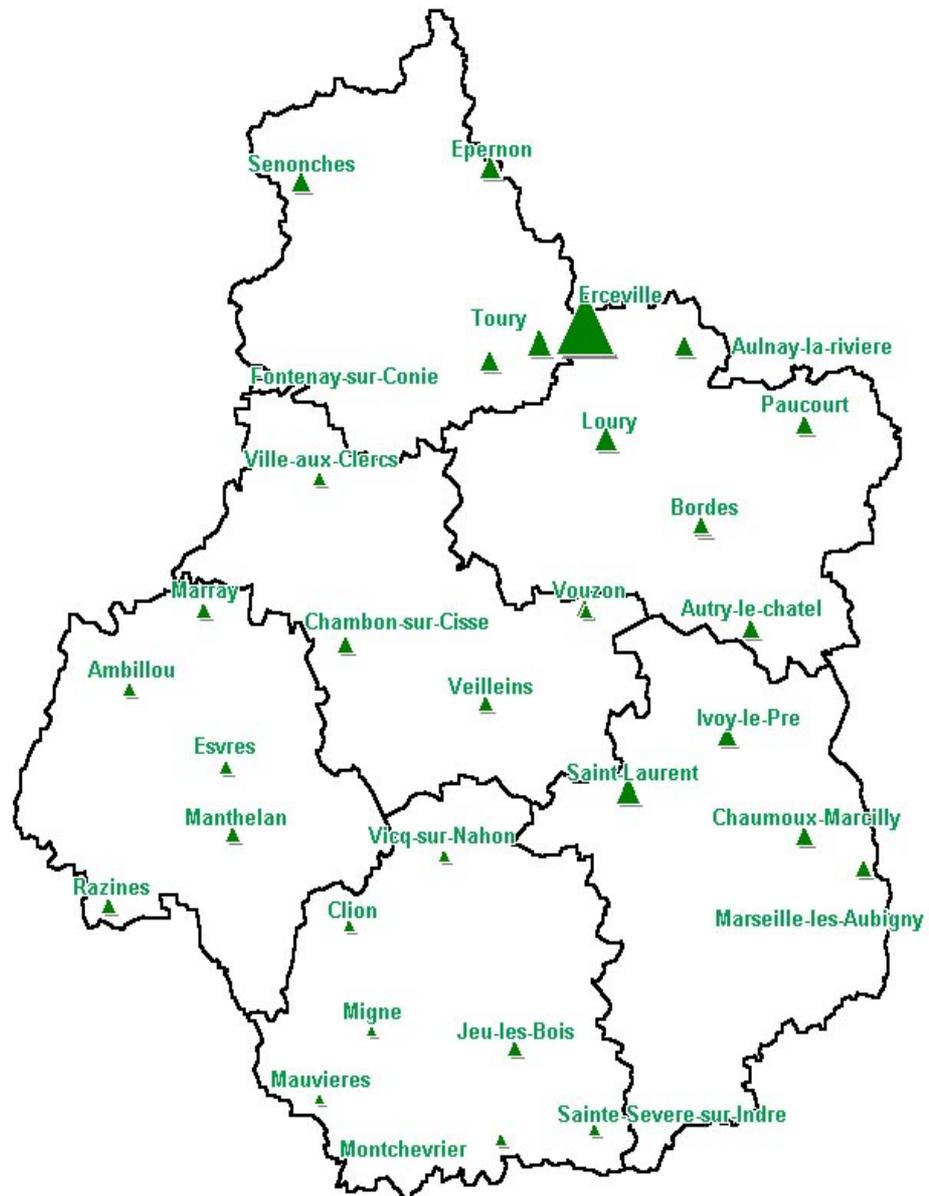
Des cartographies représentant la répartition des teneurs mesurées sont jointes à la page suivante ainsi qu'à l'annexe 4.

Globalement, cette étude a fait apparaître une différence entre le nord et le sud de la région Centre : en effet, les départements du Loiret et de l'Eure-et-Loir apparaissent plus pollués en plomb, arsenic et nickel que les autres départements. Ce phénomène est peut-être du à la proximité de la région Ile-de-France, de loin la région française la plus polluée en métaux lourds.

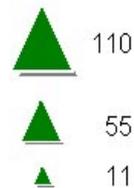
Cependant, il existe une exception pour le nickel où les plus fortes teneurs ont été mesurées au nord de l'Indre.

Enfin, les teneurs en cadmium sont homogènes sur la région

Figure 2 : Teneurs en plomb dans les mousses



Teneurs en plomb en région Centre
($\mu\text{g/g}$ de matière sèche de mousse)



Source : GALSOMIES L. ; Campagnes 1996- ADEME

e) Conclusion

Le dosage des métaux par les mousses a ainsi permis d'établir une cartographie permettant de distinguer les zones fortement polluées c'est-à-dire où les retombées atmosphériques sont les plus importantes. Mais, il est parfois difficile de savoir d'où peuvent provenir ces pollutions (sources proches ou lointaines) du fait du transport dans l'atmosphère de ces métaux.

2 – Campagne LICHEN

Afin de mettre en évidence la composition et la qualité de l'air en région Centre, 10 campagnes de mesures sur des lichens ont été réalisées de 1992 à 1998 par la laboratoire de Touraine pour le compte de la région Centre. A chaque campagne, il s'agissait de mesurer différents éléments accumulés dans le lichen pendant 6 à 9 mois.

Les analyses n'ont jamais été exploitées entièrement. Aussi, LIG'AIR a récupéré les données afin de les analyser dans le cadre du PRQA

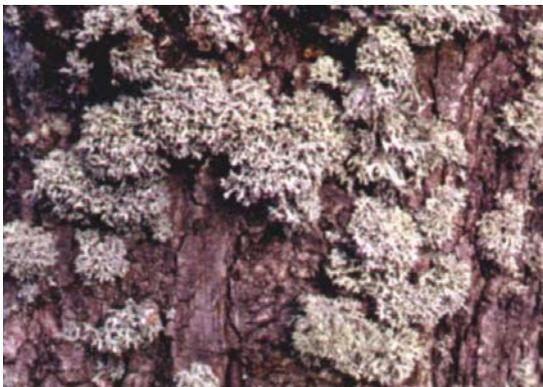
a) Caractéristiques générales des lichens

On confond souvent les lichens avec les mousses parce qu'ils présentent une morphologie comparable et qu'ils occupent à peu près les mêmes milieux.

Mais, en réalité, contrairement aux mousses, les lichens n'ont ni feuille, ni racine, ni tige. Plus précisément, un lichen est une association de deux plantes : une algue présente sous forme de cellules isolées et un champignon. C'est une association à bénéfice réciproque où chacun apporte ce qui est nécessaire à la vie de l'autre : c'est donc une symbiose. L'algue contient de la chlorophylle et va donc fabriquer grâce à la photosynthèse de la matière organique bénéfique pour la croissance du champignon. Ce dernier retient l'eau indispensable à l'algue en tous temps même pendant les périodes sèches, et apporte les sels minéraux.

Les lichens ont besoin d'un air de bonne qualité parce qu'ils sont très dépendants de leur environnement. En effet, ils ne disposent pas de protection comme les végétaux supérieurs. Ils conservent leur métabolisme (respiration et photosynthèse) tout au long de l'année sans répit en hiver. Enfin, leur structure spongieuse et sans protection les prédispose à accumuler toutes sortes de produits venant de l'extérieur : ce sont des bio-accumulateurs. Les lichens sont donc très sensibles à la qualité de l'air.

b) Choix du lichen



Le lichen sélectionné est **Evernia prunastri** (voir photo) appelé aussi Evernie du prunellier. C'est un lichen vert et blanc, fruticuleux, et omniprésent sur le site de récolte. Il est assez résistant à la pollution, aussi c'est un indicateur de pollution moyenne.

c) Méthode

Evernia prunastri est récolté dans une zone où il se trouve en abondance, dans un bois à l'abri d'une pollution prononcée. Les lichens ramassés vont être transplantés sur les sites choisis dans des étuis de plastique accrochés sur l'écorce d'un arbre à environ 2 mètres de hauteur.

A chaque récolte, des lichens sont remis sur chaque site.

Dans le même temps, des lichens ont été prélevés dans un verger dans la région de CHINON et ont été transplantés directement sur place sur 2 arbres différents. Ces lichens témoins vont donner la teneur de fond pour chaque composé.

d) Localisation des sites

83 sites ont été retenus en fonction du contexte cultural, de la topographie, de la végétation, des activités industrielles ou urbaines.

Les départements du Loiret et de l'Indre-et-Loire sont les plus représentés.

e) Eléments étudiés

15 éléments ont été analysés. Il s'agit du plomb, manganèse, chrome, fer, zinc, cadmium, cuivre, soufre, aluminium, potassium, calcium, magnésium, phosphore, sodium, ainsi que les ions nitrates.

Il est dommage que le nickel et l'arsenic, dont la mesure des teneurs dans l'air a été rendue obligatoire par la directive européenne (96-62 CE), n'aient pas été analysés.

Aussi, par la suite, on ne s'intéressera principalement qu'aux plomb et cadmium dont la surveillance des concentrations dans l'air est devenue obligatoire.

f) Résultats concernant le plomb

➤ *Analyse du témoin*

A chaque campagne, un lichen témoin a été analysé. On peut alors suivre l'évolution de la teneur de fond en plomb en fonction du temps de novembre 1992 à janvier 1998.

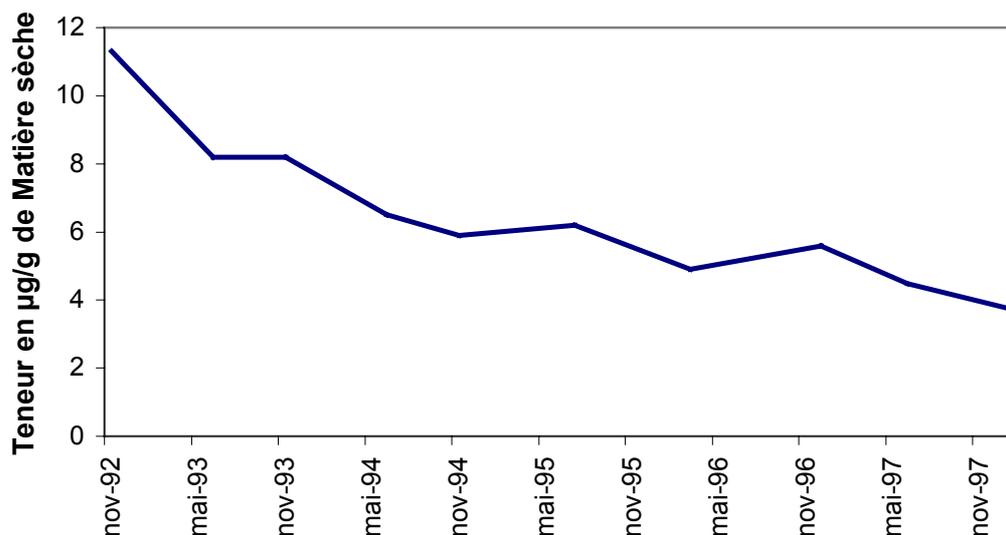
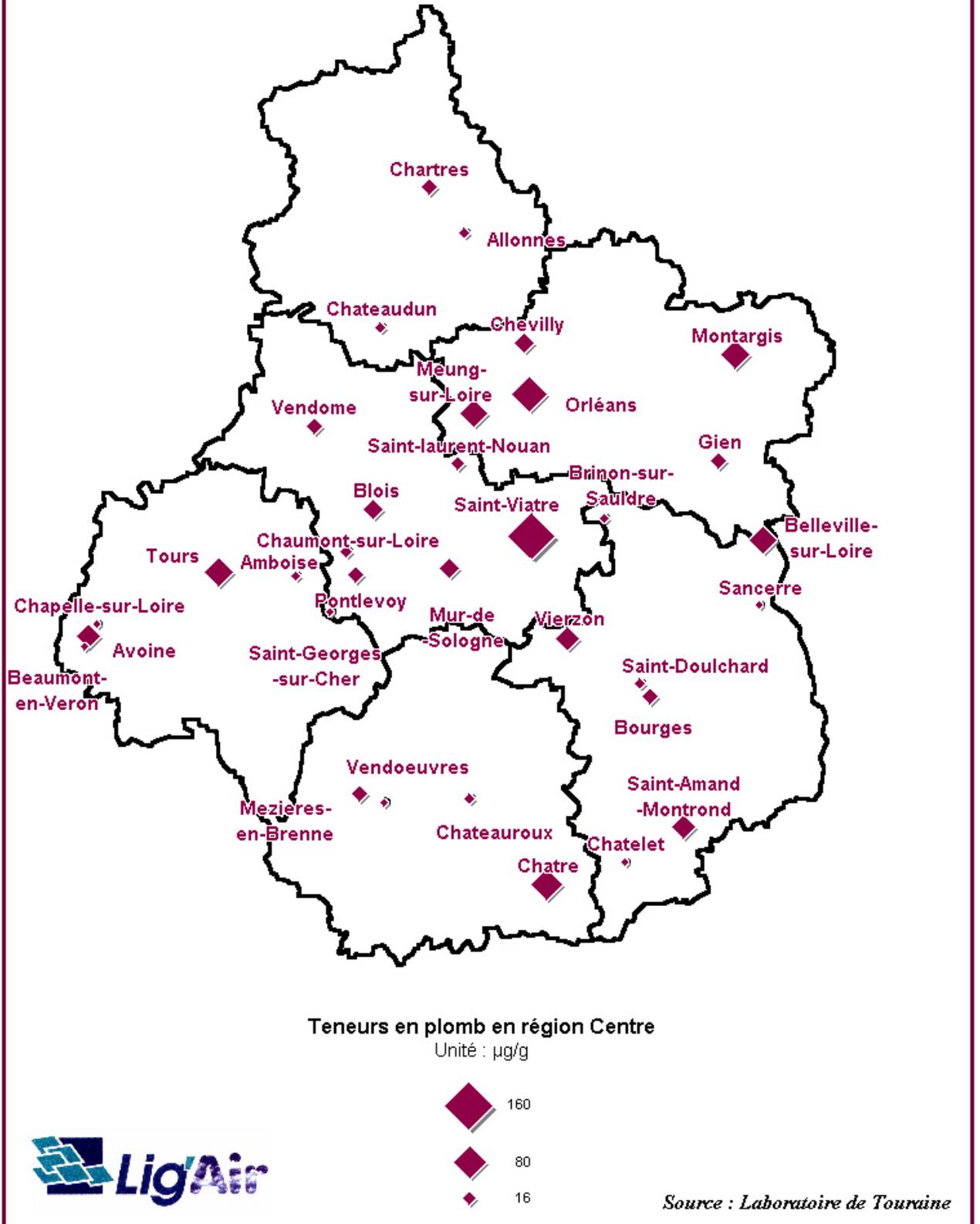


Figure 2 : Teneur en plomb dans le lichen témoin

Remarque : Certains résultats ont été extrapolés afin d'avoir une accumulation sur 6 mois.

L'évolution de la teneur en plomb du lichen témoin montre une décroissance régulière de 1992 à 1998. La teneur mesurée en janvier 1998 est 3 fois plus faible que celle de novembre 1992.

Figure 3 : Teneur en plomb dans les lichens dans les lichens



➤ Tendance générale

La carte de la page précédente permet d'avoir une vue générale de la répartition des teneurs en plomb sur les différents sites. Elles représentent les teneurs moyennes sur l'ensemble des 10 campagnes. Pour les agglomérations où plusieurs sites avaient été retenus, les teneurs indiquées sont des moyennes sur l'ensemble de ces sites.

Globalement, les teneurs en plomb dans les agglomérations (en particulier Orléans et Tours) sont plus importantes qu'en sites ruraux à quelques exceptions près. Cette tendance s'explique par un trafic automobile dense dans ces agglomérations. Cependant, sur certains sites proches de zones industrielles, la teneur en plomb mesurée apparaît élevée indiquant un rejet industriel de plomb. Enfin, des emplacements ruraux comme Saint-Viatre présentent des concentrations importantes qui restent inexplicables (erreur d'analyse, rejet industriel proche ?).

g) Résultats concernant le cadmium

Le blanc est le seul échantillon réellement exploitable. Sur les 10 campagnes de mesure, la teneur en cadmium n'a pas évolué reflétant une stabilité de la concentration en cadmium dans l'atmosphère.

Les données sont difficilement interprétables du fait de nombreux échantillons non analysés ou manquants. De plus, dans de nombreux cas, la teneur mesurée est inférieure ou égale à la teneur trouvée dans le blanc ce qui semble indiquer qu'il y a eu désorption.

h) Conclusion

Cette étude sur les lichens a permis d'effectuer une cartographie des teneurs en plomb sur la région Centre complémentaire à celle des mousses (les données sur le cadmium n'étant pas exploitables).

Concernant la répartition des sites de mesure, si dans les grandes agglomérations, plusieurs sites ont été sélectionnés, certaines parties de la région ne sont pas représentées comme le nord de l'Indre, le nord et l'ouest de l'Eure-et-Loir, le sud de l'Indre-et-Loire ainsi que le nord du Loiret. C'est regrettable surtout pour le nord du Loiret car la campagne sur les mousses (Campagne 1996 – ADEME) avait mis en évidence une forte pollution dans cette zone.

De plus, certaines villes moyennes (par exemple Montargis) présentent des teneurs élevées en plomb par rapport à d'autres villes plus grandes comme Bourges. Ce phénomène doit être dû à la localisation du lichen situé soit proche d'un axe routier important, soit à l'abri du trafic automobile dans une rue peu fréquentée.

Ces 2 études ont mis en évidence les zones les plus polluées par les métaux lourds. Au vue des résultats, il apparaît que les pollutions les plus importantes ne sont pas forcément localisées dans les grandes agglomérations (la forte concentration en plomb au nord du Loiret loin des agglomérations est révélatrice). Aussi, peut-être faudrait-il axer la surveillance vers des zones autres que les agglomérations ? (Par exemple, des zones industrielles).

IV - Mise en place d'une technique de surveillance des métaux lourds

En vue d'une surveillance continue des métaux lourds sur la région Centre, LIG'AIR a procédé à des campagnes de mesure sur les agglomérations de Châteauroux, Orléans et Tours. Durant quelques semaines, deux préleveurs identiques étaient placés en parallèle sur le site de Gambetta à Orléans afin d'effectuer des intercomparaisons entre les laboratoires et entre les techniques d'analyse.

Mon travail a consisté à exploiter les données dans le but de prendre connaissance des concentrations existant sur ces agglomérations et de valider la méthode utilisée (préleveur, laboratoire d'analyse...).

1 - Choix du matériel

Le principe de la mesure repose sur le prélèvement de poussières de diamètre inférieur à 10 µm pendant un temps déterminé sur un filtre préalablement choisi. En effet, les métaux lourds étudiés sont présents sous forme particulaire dans l'atmosphère. Une fois le prélèvement effectué, les filtres sont envoyés dans des laboratoires pour analyse.

Plusieurs choix de préleveur, de filtres, de laboratoires et de techniques d'analyse étaient possibles :

➤ **Préleveur** : il existe des préleveurs bas débit et des préleveurs haut débit. Le préleveur haut débit permet d'avoir une quantité de produits récoltés plus importante. Ainsi, lors de l'analyse, la limite de détection est moins facilement atteinte. Cependant, il existe des risques de colmatage. Actuellement, les préleveurs bas débit sont les plus utilisés.



L'appareil utilisé pour les campagnes réalisées par LIG'AIR est un préleveur bas débit Partisol Plus de Rupprecht & Pataschnick équipé d'une tête PM10 (voir photo). Ce préleveur est programmable en durée et débit de prélèvement. La régulation du débit d'aspiration est assurée par un régulateur électronique de débit volumique.

L'appareil est équipé d'un changeur automatique d'une capacité de 16 filtres. Un système pneumatique assure l'approvisionnement et le positionnement des filtres selon le programme de collecte désiré.

Durant le mois de juillet, LIG'AIR va réaliser une campagne avec un préleveur à haut débit.

➤ **Durée de prélèvement** : elle peut être d'une semaine ou d'une journée. Le fait de prélever durant 24 heures évite le phénomène de colmatage du filtre. Cependant, des prélèvements hebdomadaires sont possibles mais il faut choisir le filtre adéquat pour éviter le colmatage.

Lors des campagnes, la durée de prélèvement était de 24 heures. Le débit utilisé est de 16,67 L/min soit un volume d'air prélevé de 24,048 m³ sur une journée.

➤ **Choix du filtre** : différentes possibilités se présentent. La technique d'analyse utilisée, le type de préleveur ainsi que la durée d'échantillonnage vont gouverner le choix du filtre. Les filtres utilisés sont des filtres membranes de diamètre 47 mm en nitrate de cellulose (diamètre des pores 0,65 µm) et en téflon (diamètre des pores 1 µm).

➤ **Laboratoire et technique d'analyse** : Trois laboratoires d'analyse ont été sélectionnés. Par la suite, pour raison de confidentialité, on les nommera : laboratoire A, laboratoire B et laboratoire C.

Deux techniques d'analyse sont employées :

-Minéralisation à l'acide fluorhydrique puis détermination des teneurs par spectrométrie de masse associée à une torche à plasma (ICP-MS) Cette technique entraîne la destruction du filtre.

-Fluorescence X. Le filtre est préservé. Ainsi, il peut être réutilisé plus tard pour contrôler ou pour détecter d'autres éléments.

Le tableau suivant récapitule les laboratoires contactés ainsi que les techniques d'analyse utilisées.

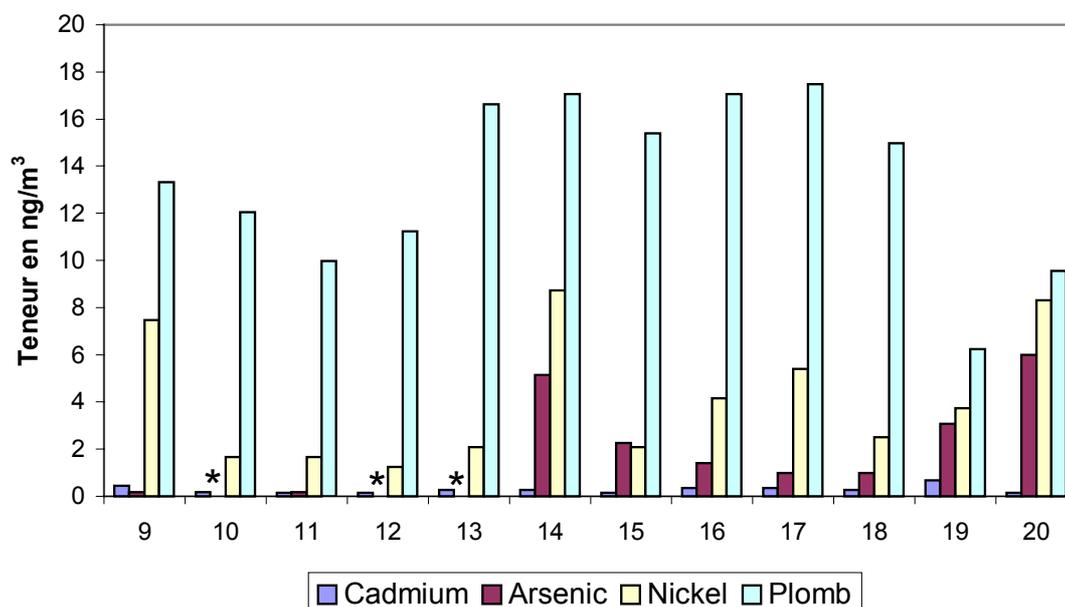
Laboratoire	Filtre	Méthode d'analyse
A	Nitrate de cellulose	ICP-MS
B	Nitrate de cellulose	ICP-MS
C	Téflon	Fluorescence X

2 – Campagnes de mesure

a) Châteauroux

Un préleveur a été installé à Châteauroux sur le laboratoire mobile de LIG'AIR sur le site du château d'eau du 9 au 20 mars 2000. Les filtres en nitrate de cellulose ont été envoyés au laboratoire A pour être analysés par ICP-MS.

➤ Résultats



(*) : Concentrations en arsenic non déterminées

Figure 4 : Concentrations en métaux lourds sur Châteauroux du 9 au 20 mars 2000

➤ **Tableau récapitulatif**

Toutes les concentrations sont en ng/m³.

Elément	Nombre de valeurs	Valeur minimale	Valeur maximale	Moyenne	Norme
Arsenic	9	0,17	5,16	2,25	7*
Cadmium	12	0,14	0,68	0,29	5*
Nickel	12	1,25	7,49	4,09	10*
Plomb	12	6,24	17,47	13,41	2000** 500*

(*) : Valeurs seuils de la future directive européenne

(**) : Valeur seuil actuelle

Cette étude montre que l'élément le plus abondant sur la ville de Châteauroux est le plomb. Viennent ensuite par ordre décroissant, le nickel, l'arsenic et enfin le cadmium dont la teneur moyenne est très faible.

Les concentrations mesurées présentent de grandes amplitudes pour chaque élément entre les valeurs minimales et maximales.

Les niveaux de concentrations sur Châteauroux sont nettement inférieurs aux valeurs seuils (moyennes annuelles) de la directive européenne sur le plomb et du projet de directive pour l'arsenic, le cadmium et le nickel.

b) Orléans

Une campagne de mesure de métaux lourds (Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb) a été réalisée par LIG'AIR sur Orléans durant les mois de mars et d'avril 2000.

Le préleveur Partisol se trouvait sur le site de Gambetta, station de proximité automobile, au centre d'Orléans. La durée des prélèvements était de 24 heures. Les filtres utilisés étaient en nitrate de cellulose. Ils ont été envoyés au laboratoire A et B pour y être analysés par ICP-MS après minéralisation à l'acide fluorhydrique.

➤ **Résultats**

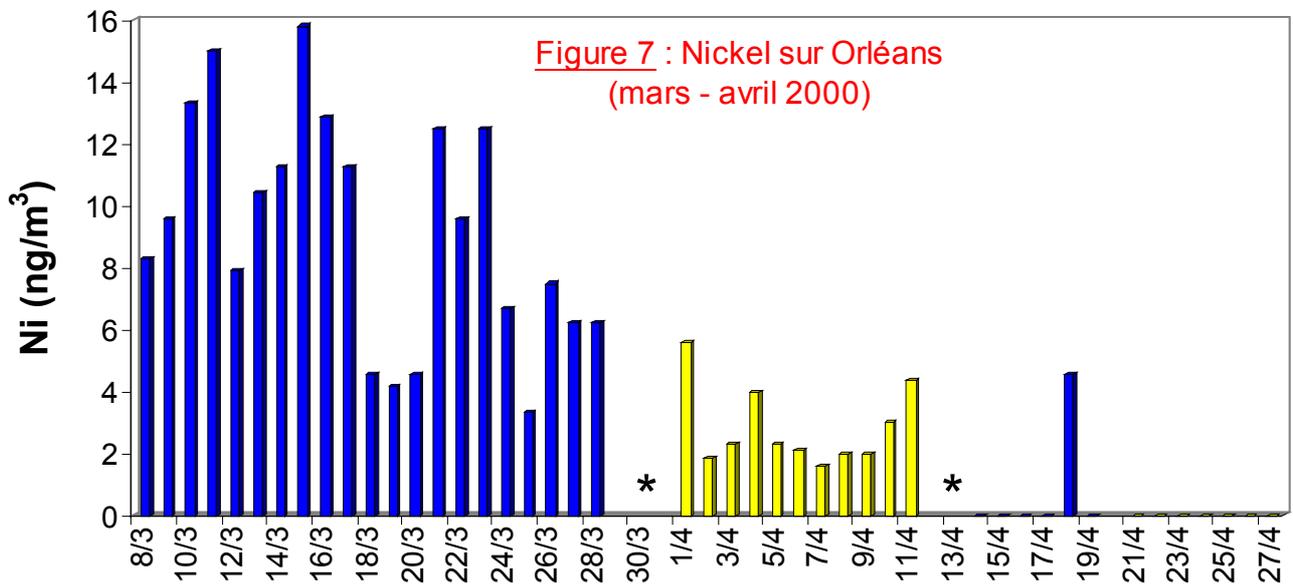
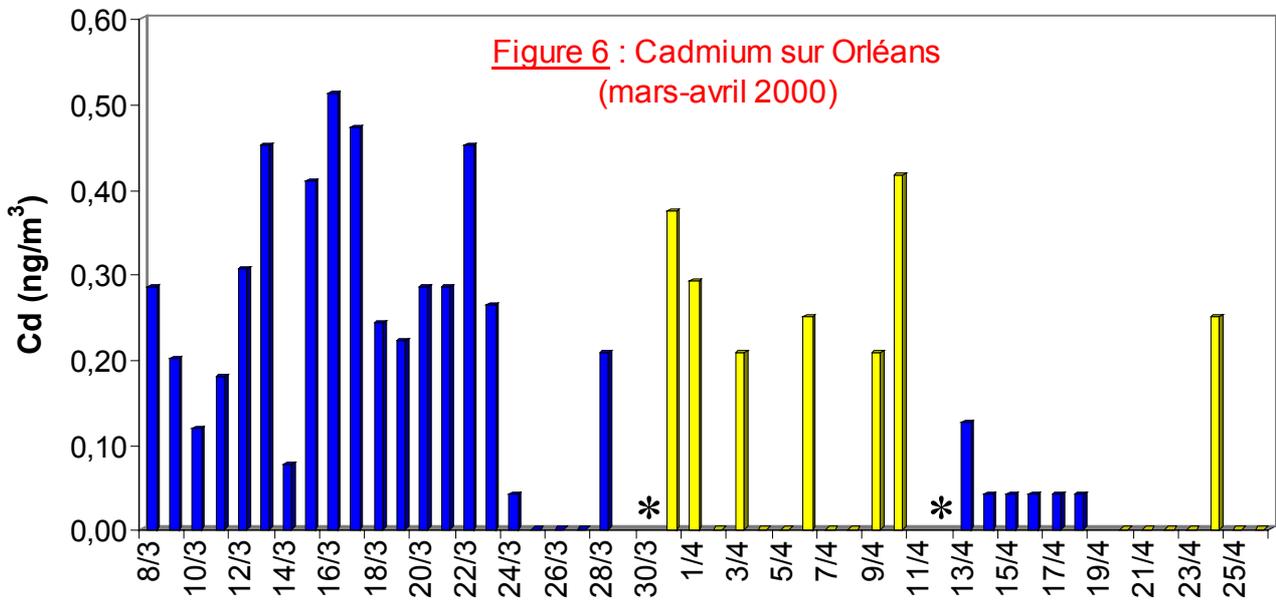
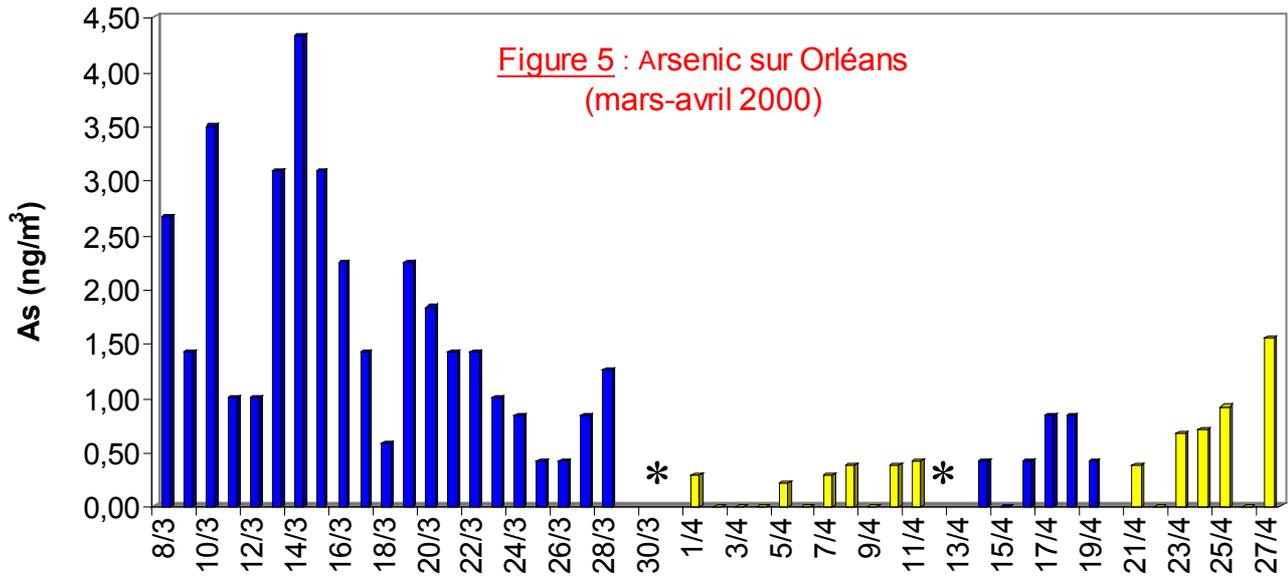
Les filtres ont été envoyés à différents laboratoires. Aussi, les limites de détection ne sont pas les mêmes pour un même élément.

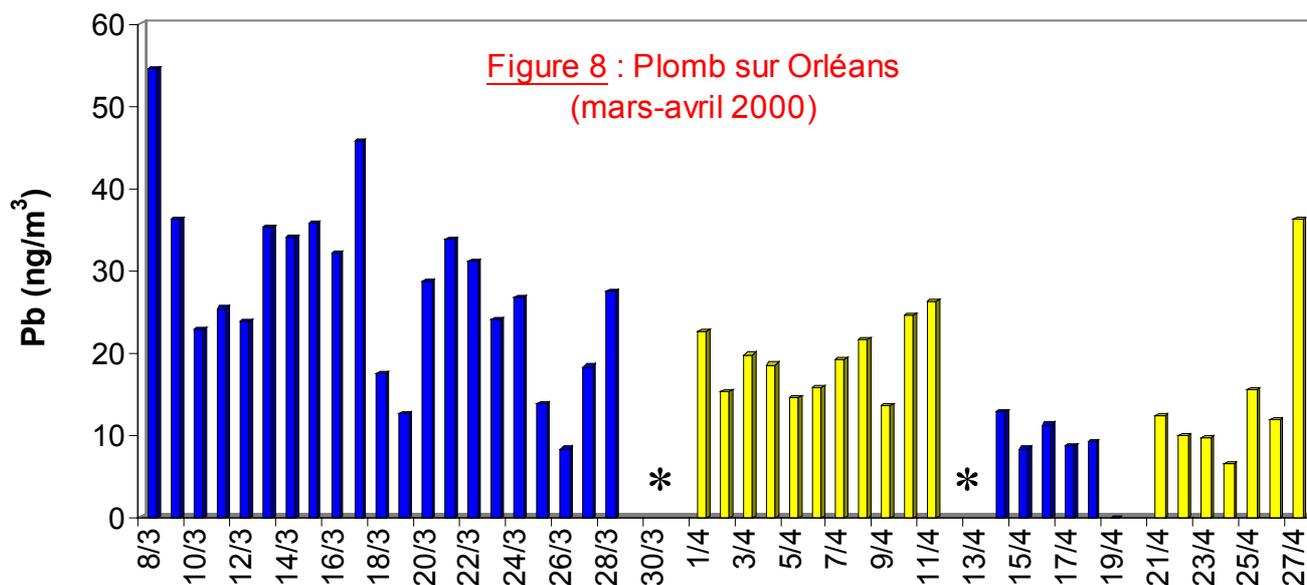
Les figures 5,6,7 et 8 des pages suivantes représentent les teneurs en arsenic, cadmium, nickel et plomb mesurées à Orléans. Les histogrammes manquants indiquent des teneurs inférieures à la limite de détection.

Les histogrammes en jaune sont des résultats du laboratoire B.

Les histogrammes en bleu sont des résultats du laboratoire A.

L'étoile (*) indique des concentrations non mesurées.





On constate pour l'arsenic, et surtout le nickel, une décroissance des teneurs dans le temps. Ce phénomène serait plutôt le fait d'une amélioration des techniques d'analyse (diminution de la contamination – voir *paragraphe 6 : conclusion sur la méthode utilisée*) que d'une diminution réelle des teneurs dans l'atmosphère.

➤ **Tableau récapitulatif**

Toutes les concentrations sont en ng/m³.

Elément	Nombre de valeurs	Valeur minimale	Valeur maximale	Moyenne	Norme
Arsenic	45	0	4,32	1,03⁺	7*
Cadmium	45	0	0,51	0,22⁺	5*
Nickel	45	<0,21	15,8	5,26⁺	10*
Plomb	44	8,32	54,47	21,62	500* 2000**

(*) : Valeur seuil de la future directive européenne

(**) : Valeur seuil actuelle

Remarque : Pour le calcul des moyennes, lorsque les teneurs mesurées sont inférieures à la limite de détection, les valeurs sont prises égales à cette limite. Ainsi, les moyennes calculées pour l'arsenic, le cadmium et le nickel sont supérieures à la moyenne réelle d'où la présence du signe +. Sur cette campagne, 16% des concentrations mesurées pour l'arsenic, 27% pour le cadmium et 18% pour le nickel sont inférieures à la limite de détection.

Cette étude sur pratiquement 2 mois montre que l'élément le plus abondant sur la ville d'Orléans est le plomb. Puis viennent par ordre décroissant le nickel, l'arsenic et enfin le cadmium dont la teneur moyenne est très faible.

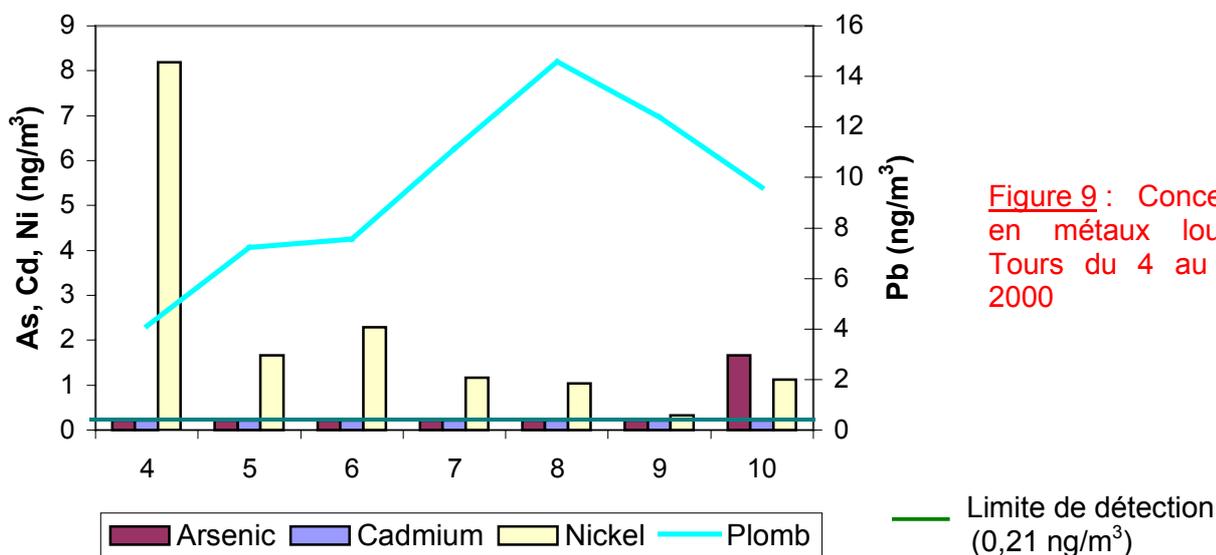
Les concentrations mesurées présentent de grandes amplitudes pour chaque élément entre les valeurs minimales et maximales en particulier pour le nickel.

Les niveaux de concentrations sur Orléans sont nettement inférieurs aux valeurs seuils (moyennes annuelles) de la directive européenne sur le plomb et du projet de directive pour l'arsenic, le cadmium et le nickel.

c) Tours

Une campagne de mesures de métaux lourds (arsenic, cadmium, nickel et plomb) a eu lieu à Tours, sur le site de Mirabeau, station de proximité automobile, **du 4 au 10 avril 2000**. Les filtres en nitrate de cellulose ont été analysés au laboratoire B par ICP-MS

➤ *Résultats*



➤ *Tableau récapitulatif*

Toutes les concentrations sont en ng/m^3 .

Elément	Nombre de valeurs	Valeur minimale	Valeur maximale	Moyenne	Norme
Arsenic	7	<0,21	1,66	0,42⁺	7*
Cadmium	7	<0,21	<0,21	<0,21	5*
Nickel	7	0,33	8,19	2,26	10*
Plomb	7	4,12	14,6	9,52	2000** 500*

(*) : Valeur seuil de la future directive européenne

(**) : Valeur seuil actuelle

Remarque : Pour le calcul des moyennes, lorsque les teneurs mesurées sont inférieures à la limite de détection, les mesures sont prises égales à cette limite. Ainsi, la moyenne calculée est supérieure à la moyenne réelle d'où la présence du signe + en exposant.

Le plomb est l'élément le plus abondant sur Tours suivi du nickel. Enfin, la plupart du temps, les teneurs en arsenic et en cadmium sont inférieures à la limite de détection de l'analyse (0,21 ng/m³).

Les concentrations en nickel et en plomb présentent de grandes variations. En effet, on constate de grands écarts entre les valeurs minimales et maximales.

Tous ces composés présentent des niveaux de concentration largement inférieurs aux valeurs seuils (moyennes annuelles) de la directive européenne sur le plomb et au projet de directive pour l'Arsenic, le Cadmium et le Nickel.

3 – Comparaison avec d'autres villes

Site	Période	Teneurs moyennes journalières en ng/m ³			
		Arsenic	Cadmium	Nickel	Plomb
Paris	Janv-Août 98	<i>0,62</i>	<i>0,69</i>	<i>7,25</i>	
Paris	08/05 au 30/06/99	<i>0,60</i>	<i>0,60</i>	<i>5,60</i>	<i>33,00</i>
Colmar	01/04 au 26/05/99	<i>0,50</i>	<i>0,30</i>	<i>3,30</i>	<i>21,00</i>
Le Havre	24/04 au 25/07/99	<i>0,90</i>	<i>0,60</i>	<i>6,10</i>	<i>25,00</i>
Strasbourg	01/04 au 23/07/99	<i>0,40</i>	<i>0,30</i>	<i>3,60</i>	<i>24,00</i>
Marseille	08/05 au 03/06/99	-	-	<i>14,40</i>	<i>59,00</i>
Châteauroux	09/03 au 20/03/00	2,25	0,29	4,09	13,41
Tours	04/04 au 10/04/00	0,42	<0,21	2,26	9,52
Orléans	08/03 au 27/04/00	1,03	0,22	5,26	21,62

Les données en italique sont des mesures effectuées dans le cadre de la phase 1 pilote de mesure de métaux lourds en réseau français de surveillance de la qualité de l'air. En effet, dans le cadre de la future directive européenne sur les métaux lourds (As, Cd, Ni) rendant obligatoire la mesure des concentrations de ces polluants dans les particules en suspension, l'ADEME (l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) a mis en place un programme d'équipement des réseaux de surveillance de la qualité de l'air. La phase 1 pilote a débuté en 1999 et avait pour objectif la connaissance des niveaux de concentrations et le choix du type de prélèvement et de la méthode d'analyse pour répondre aux réglementations européennes tout en assurant la meilleure qualité des résultats. L'Ecole de Mines de Douai (EMD) a dressé un premier bilan de cette campagne (étude n°5 du rapport d'activité 1999 de l'EMD).

Les données en rouge sont les mesures effectuées par LIG'AIR.

Les niveaux d'arsenic communiqués par l'EMD pour différentes villes sont homogènes. Il n'en est pas de même lors des campagnes réalisées par LIG'AIR. En effet, sur Châteauroux et Orléans, les teneurs en arsenic sont supérieures. Cela provient d'une contamination lors de

l'analyse des filtres* . Le résultat sur Tours est plus en accord avec les résultats obtenus lors de la phase 1 pilote.

Pour le cadmium, les teneurs relevées sur les 3 villes étudiées sont conformes à celle mesurées dans d'autres villes de France.

Lors de la phase 1 pilote, les teneurs en nickel fluctuent beaucoup d'une ville à l'autre. Il en est de même pour les concentrations mesurées sur Châteauroux, Orléans et Tours. Cependant, il faut noter que les teneurs sur Châteauroux et Orléans sont surestimées à cause d'une contamination lors de l'analyse*.

Enfin, pour le plomb, les teneurs mesurées sont inférieures à celle fournies par l'EMD. Cette tendance provient du fait que la campagne pilote a eu lieu en 1999 alors que le supercarburant plombé existait encore. Depuis le 1^{er} janvier 2000, ce carburant n'existe plus (le plomb a été remplacé par du potassium), aussi, il est normal de trouver des niveaux globalement plus faibles.

* voir paragraphe 5 : conclusion sur la méthode utilisée

4 - Intercomparaison

a) Comparaison des résultats du laboratoire B

Deux préleveurs Partisol Plus étaient placés en parallèle sur le site de proximité automobile de Gambetta à Orléans.

Afin de mettre en évidence la validité des analyses, deux paires de filtres ont été envoyées au laboratoire B. Chaque paire était constituée de filtres dont le prélèvement avait eu lieu le même jour.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Filtre	Date	Teneurs en ng/m ³			
		Arsenic	Cadmium	Nickel	Plomb
L45001	21/04/00	0,37	<0,21	<0,21	12,35
W45001	21/04/00	<0,21	<0,21	<0,21	12,89
L45002	22/04/00	<0,21	<0,21	<0,21	9,81
W45002	22/04/00	0,83	<0,21	<0,21	9,56

Concernant le cadmium, le nickel et le plomb, les niveaux de concentration mesurés le même jour sont équivalents d'un filtre à l'autre.

Par contre, pour l'arsenic, les teneurs mesurées diffèrent pour les 2 jours.

Cette inter comparaison met en évidence un problème sur la mesure des teneurs en arsenic. De plus, au regard des mesures en plomb, les préleveurs semblent corrects.

b) Comparaison de deux techniques d'analyse (ICP-MS et fluorescence X)

Deux préleveurs Partisol identiques étaient placés en parallèle à Orléans, sur le site de proximité automobile de Gambetta.

Afin de comparer les teneurs obtenues sur une même période par deux méthodes d'analyse, une série de filtre a été envoyée au laboratoire A pour y être analysée par ICP-MS et l'autre au laboratoire C pour y être analysée par fluorescence X.

Rappelons que la fluorescence X, contrairement à l'ICP-MS, est une technique non destructive.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Date	Teneurs en ng/m ³							
	Arsenic		Cadmium		Nickel		Plomb	
14/04/00	0,42	<5	0,12	<3,5	<1,25	<2,5	12,89	<8
15/04/00	0,00	<5	0,04	<3,5	<1,25	<2,5	8,32	<8
16/04/00	0,42	<5	0,04	<3,5	<1,25	<2,5	11,23	<8
17/04/00	0,83	<5	0,04	<3,5	<1,25	<2,5	8,73	<8
18/04/00	0,83	<5	0,04	<3,5	<1,25	<2,5	9,15	<8
19/04/00	0,42	<5	0,04	<3,5	<1,25	<2,5	(230,17)	<8

Les résultats en violet sont fournis par le laboratoire A (analyse par ICP-MS).

Les résultats en bleu sont fournis par le laboratoire C (analyse par Fluorescence X).

Tous les échantillons mesurés par fluorescence X sont en dessous de la limite de détection. Pour l'arsenic, le cadmium et le nickel, ces limites de détection sont largement au-dessus des valeurs mesurées par ICP-MS. Le cas le plus démonstratif est le cadmium où le seuil de détection de la fluorescence X est 87 fois supérieur à la teneur mesurée en ICP-MS du 15 au 19 avril. Concernant le plomb, les teneurs mesurées par le laboratoire A (ICP-MS) sont supérieures à celles mesurées par le laboratoire C.

Pour la fluorescence X, les analyses n'ont été effectuées que sur 48% de la surface du filtre. Les résultats sont donc donnés en supposant une répartition homogène sur tout le filtre. Or, cette dernière hypothèse n'est pas forcément vraie.

Les limites de détection de la fluorescence X ne sont pas compatibles avec les concentrations en métaux lourds dans l'air.

5 – Conclusion sur la méthode utilisée

Les différentes études réalisées pour LIG'AIR ont permis dans un premier temps de donner un aperçu des concentrations rencontrées sur les agglomérations de Châteauroux, d'Orléans et de Tours. De plus, ces campagnes ont montré la validité du préleveur Partisol utilisé. En effet,

durant toute l'étude, aucun problème (mécanique ou programmation) n'est apparu avec ces appareils.

De plus, la durée de prélèvement (24 heures) ne pose pas de problème de colmatage.

Par contre, les laboratoires d'analyse ont rencontré de nombreuses difficultés dues à des contaminations de la verrerie en particulier pour le laboratoire A. Les blancs analysés montrent bien ce problème.

↳ Etude des blancs

✓ *Laboratoire A*

Teneurs en métaux lourds sur les blancs mesurées par le laboratoire A

Date réception	Teneurs en ng/m ³			
	Arsenic	Cadmium	Nickel	Plomb
07/04/00	1,87	<1,25*	60,7	5,4
07/04/00	0,77	<1,25*	5,61	2,91
07/04/00	<0,83	<1,25*	3,74	2,5
07/04/00	1,66	<1,25*	2,08	2,5
09/06/00	0,83	0,17	<1,25	0,42

(*) : après amélioration, la teneur moyenne en cadmium sur 3 blancs est de 0,11 ng/m³.

Les premiers blancs analysés faisaient apparaître des teneurs en Arsenic, Plomb et surtout en Nickel relativement élevées. Ces fortes teneurs résultent d'une contamination de la verrerie. Aussi, par la suite, des améliorations ont été apportées au protocole de lavage permettant de réduire fortement les contaminations en nickel et en plomb. Par contre, la contamination en arsenic est toujours présente.

Etant données les très faibles valeurs mesurées (de l'ordre de quelques nanogrammes), ces contaminations peuvent fausser les résultats. Ainsi, les fortes contaminations non homogènes des premières séries entraînent des surestimations des concentrations mesurées en particulier pour le nickel. Les graphiques représentant les résultats sur Orléans montrent bien ce constat : on assiste à une décroissance des concentrations avec l'amélioration des protocoles d'analyse.

✓ *Laboratoire B*

Teneurs en métaux lourds sur les blancs mesurées par le laboratoire B

Date réception	Teneurs en ng/m ³			
	Arsenic	Cadmium	Nickel	Plomb
02/05/00	0,6	<0,21	<0,21	<0,21
02/05/00	1,21	<0,21	1,67	<0,21
23/05/00	<0,21	<0,21	<0,21	0,25

Les premiers blancs analysés laissent entrevoir une légère contamination en arsenic rapidement annihilée par une modification du protocole de lavage. Aussi, le dernier blanc analysé n'indique pas de contamination.

Cette dernière analyse montre la validité du filtre utilisé. En effet, il n'y a pas de contamination en métaux lourds propres au filtre

Enfin, une comparaison entre les deux derniers blancs analysés par chaque laboratoire (*en rouge dans les tableaux*) indique que mise à part le cadmium, les teneurs mesurées sur le blanc sont plus importantes pour le laboratoire A.

↳ Du fait des très faibles teneurs mesurées (en particulier pour le cadmium), la limite de détection devait être relativement basse. Les premières séries analysées par le laboratoire A donnaient une limite de détection de $1,21 \text{ ng/m}^3$. Aussi, toutes les teneurs en cadmium étaient inférieures à cette limite. A la suite de notre demande, le laboratoire A a pu abaisser sa limite de détection à $0,08 \text{ ng/m}^3$ pour le cadmium afin de pouvoir observer les valeurs réelles ainsi que les variations dans le temps. La limite de détection du nickel est de $1,21 \text{ ng/m}^3$. Celles du plomb et de l'arsenic n'ont jamais été atteintes.

Quant au laboratoire B, la limite de détection à $0,21 \text{ ng/m}^3$ pour tous les éléments paraît acceptable même si certaines teneurs pour le cadmium, l'arsenic et le nickel sont inférieures à cette limite ce qui pose problème lors du calcul des moyennes.

Enfin, les seuils de détection du laboratoire C, utilisant la fluorescence X, sont trop élevées au regard des teneurs mesurées.

↳ Autre point délicat, la réponse des laboratoires a été plutôt longue ce qui provoque un décalage important entre la mesure et l'obtention du résultat. Pour les laboratoires A et B, le retard provient des problèmes de contamination. Par exemple, le laboratoire A a dû mettre au point un nouveau protocole de lavage de la verrerie après analyses des premières séries de filtres. Quant au laboratoire C, l'important retard pris dans la communication des résultats n'a pas été justifié.

Du fait de ces retards, il n'est pas possible ici d'effectuer l'intercomparaison prévue sur une même période entre deux laboratoires utilisant la même technique, l'ICP-MS car tous les résultats ne sont pas encore parvenus.

Cependant, on peut espérer, pour les laboratoires A et B, que lorsque les techniques seront au point, les analyses seront effectuées plus rapidement.

Ces différentes études montrent que la surveillance des métaux lourds avec un préleveur faible débit, et une durée de prélèvement de 24 heures en utilisant des filtres en nitrate de cellulose est valide.

Mais, la durée de prélèvement de 24 heures entraîne un nombre important de filtres à faire analyser. De plus, malgré une réserve de 16 filtres, il faut effectuer une maintenance régulière afin de changer les filtres. Etant donné que les futures normes sont des moyennes annuelles, il serait peut-être plus rentable d'effectuer des prélèvements hebdomadaires. Néanmoins, cette technique nécessite de choisir un filtre qui ne soit pas sujet au colmatage pendant les 7 jours de prélèvement.

Concernant la méthode d'analyse, au vue des limites de détection obtenues, la spectrométrie de masse associée à une torche à plasma, semble plus appropriée actuellement que la fluorescence X.

Durant les campagnes, les laboratoires A et B ont amélioré leur technique de lavage et leur limite de détection. Cependant, certains résultats ne sont pas encore satisfaisants pour le laboratoire A. En effet, quelques teneurs en cadmium sur les dernières séries sont négatives et une teneur en plomb (230 ng/m^3 sur une journée) apparaît suspecte. **Aussi, le laboratoire B semble plus sûr actuellement pour effectuer des analyses de métaux lourds (limite de détection basse, homogénéité dans les résultats, temps de réponse plus court que le laboratoire A).**

Afin de confirmer ce résultat, il serait intéressant d'effectuer une étude avec deux préleveurs en parallèle sur un même site et d'envoyer une série de filtres de la même période au laboratoire A puis au laboratoire B dans le but d'étudier plus en détail la reproductibilité des analyses (à ce titre, des prélèvements ont été réalisés mais les résultats du laboratoire A ne sont pas encore parvenus).

De plus, il conviendrait d'étendre les analyses à d'autres laboratoires afin d'avoir le maximum de données pour faire un choix judicieux.

CONCLUSION

Durant ce stage de 3 mois à LIG'AIR, j'ai pu découvrir le fonctionnement quotidien d'un réseau de la surveillance de la qualité de l'air. Ce réseau, déjà bien implanté, ne cesse de s'accroître : installation de nouvelles stations, mesures de nouveaux polluants...

Dans un premier temps, l'exploitation des résultats concernant les études sur les mousses et les lichens m'a permis d'apporter ma contribution au PRQA (Plan Régional de la Qualité de l'Air), dont le rapport quinquennal est en cours de rédaction. Ces études ont servi à dresser des cartes afin de déterminer les zones les plus polluées en métaux lourds.

De plus, j'ai participé aux premières campagnes de mesure des métaux lourds dans l'atmosphère sur la région Centre. La mesure de ces éléments dans l'air est récente. Aussi, ces campagnes ont apporté des éléments de réponse quant à la méthodologie à employer afin de mettre au point une technique de surveillance (choix du préleveur, du filtre, de la technique d'analyse, du laboratoire d'analyse...). Il s'avère ainsi que le type de préleveur et le filtre utilisés n'ont pas posé de problème. Par contre, ces études ont mis en avant les difficultés rencontrées par les laboratoires dans l'analyse des filtres, en particulier des contaminations de la verrerie dues aux protocoles de lavage non adaptés.

Ces difficultés ont été source de retard dans la communication des résultats. Ainsi, je n'ai pas pu effectuer toutes les intercomparaisons prévues. A l'avenir, l'amélioration des protocoles d'analyse permettra d'éviter ces temps importants d'attente.

D'autres études vont débiter au mois de juillet afin d'approfondir les résultats acquis. A terme, LIG'AIR surveillera en continu les teneurs en métaux lourds sur les agglomérations de la région Centre.

BIBLIOGRAPHIE

- VIALA Alain - *Eléments de toxicologie* - Lavoisier Tec&Doc.
- Thèse de ATTENOUX-MERONO Sylvie - *Evaluation de l'imprégnation par le plomb et le cadmium atmosphériques et leur toxicité rénale chez des enfants* – 1993.
- Plans de déplacements urbains : Prise en compte de la pollution de l'air, du bruit, et de la consommation d'énergie. Co-édition CERTU-ADEME.
- Pollution atmosphérique, Numéro spécial 20^e anniversaire, ADEME & MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT.
- GALSOMIES L., SAVANNE D., LETROUIT M-A., AYRAULT S., CHARRE B., 1999. *Retombées atmosphériques de métaux en France : estimation par dosage dans des mousses* – Campagne 1996 –ADEME Editions, France.
- Michel LEROND - *Lichens et qualité de l'air* –Air Normand, La collection, 1998.
- INERIS (Institut national de l'Environnement Industriel et des Risques) - *Méthodologie de mesure des métaux lourds* – Décembre 1997
- Rapports d'activité 1998 et 1999 de l'école des mines de Douai.
- Rapport d'activité 1998 d'AIIRPARIF.
- Site internet de l'EMEP* : http://www.emep.int/emis_tables/tab8.html
- Site internet du ministère de l'environnement : <http://www.environnement.gouv.fr>

*: L'EMEP est le programme de coopération pour la surveillance et l'évaluation du transport des polluants atmosphériques à longue distance en Europe.

Caractéristiques des polluants mesurés par LIG'AIR

➤ **Le dioxyde de soufre (SO₂)**

Origine : Les composés soufrés proviennent naturellement des éruptions volcaniques, des océans et des fermentations anaérobies.

Le dioxyde de soufre d'origine anthropique provient de l'oxydation par l'oxygène de l'air des composés soufrés issus essentiellement de la combustion des combustibles fossiles (charbon, fioul...) et de procédés industriels. Il se retrouve donc aux alentours des chaufferies urbaines, des incinérateurs, des véhicules diesel...

Pollution générée : Le dioxyde de soufre est hydrosoluble et forme donc par réaction avec l'eau, dans les aérosols, les acides sulfuriques (H₂SO₄) et sulfureux (H₂SO₃) qui contribuent aux phénomènes des pluies acides. Ces pluies sont la cause de dégradation de monuments en pierre et de déforestations.

Effet sur la santé : C'est un gaz incolore très irritant pour l'appareil respiratoire. Il agit en synergie avec d'autres

➤ **Les particules en suspension (Ps)**

Origine : Les particules en suspension mesurées sont des particules d'un diamètre inférieur à 10µm, dont la vitesse de chute est négligeable.

Leur origine est pour moitié naturelle (éruptions volcaniques, incendies de forêts, soulèvements de poussières désertiques). Le reste provient des activités humaines telles que les combustions industrielles, les incinérateurs, les véhicules automobiles...

Effets sur la santé : Les plus grosses particules sont retenues par les voies aériennes supérieures. Par contre, les particules de petites tailles pénètrent facilement dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires où elles se déposent et peuvent donc altérer la fonction respiratoire des personnes sensibles.

De plus, elles véhiculent des composés toxiques comme les métaux lourds tels que le plomb et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

➤ **Monoxyde de carbone (CO)**

Origine : Le monoxyde de carbone provient de la combustion incomplète des combustibles et du carburant (véhicules automobiles, chaudières...). Il est aussi produit naturellement par décomposition de la chlorophylle et lors des feux de forêts.

Effets sur la santé : Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et asphyxiant. Il se fixe à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang entraînant un manque d'oxygénation pouvant provoquer la mort à forte concentration.

➤ Les oxydes d'azote (NOx)

LIG'AIR mesurent les teneurs du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO₂). Le monoxyde d'azote provient de la combinaison à haute température de l'azote et de l'oxygène de l'air : $N_2 + O_2 + \text{Chaleur} \rightarrow 2NO$
NO se transforme alors rapidement en dioxyde d'azote NO₂ par oxydation.

Origine : Les oxydes d'azote proviennent principalement des véhicules automobiles (75%) et des installations de combustion. Ils sont émis naturellement lors de feux de forêts.

Pollution générée : Ce sont des précurseurs de l'ozone troposphérique. De plus, le dioxyde d'azote est hydrosoluble : il peut former de l'acide nitrique (HNO₃) qui contribue aux phénomènes de pluies acides.

Effets sur la santé : Les oxydes d'azote sont des gaz irritants pouvant provoquer des troubles respiratoires.

➤ L'ozone (O₃)

L'ozone mesuré par LIG'AIR est **l'ozone troposphérique** c'est-à-dire l'ozone présent dans la troposphère, basse couche de l'atmosphère. Il est à différencier de l'ozone situé dans la stratosphère à 20-25 km d'altitude qui nous protège des rayonnements UV du soleil.

Origine : L'ozone troposphérique est un polluant dit secondaire car résultant de la transformation photochimiques de polluants primaires tels que les oxydes d'azotes ou les composés organiques volatils (COV).

Effets sur la santé et l'environnement : C'est un oxydant puissant : il peut induire des irritations oculaires, des toux, une altération pulmonaire, des maux de tête.

Il est néfaste pour la végétation (baisse des rendements agricoles lors d'une exposition importante et prolongée). De plus, il participe à l'effet de serre.

➤ HAM (Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques)*

Les HAM et en particulier le benzène, toluène, éthylbenzène et xylène (BTX ou BTEX) constituent une famille importante des COV (Composés Organiques Volatils) présents dans les atmosphères urbaines

Origine : En ville, ils proviennent essentiellement des véhicules essences. Le stockage et la distribution des produits pétroliers, ainsi que certains processus industriels contribuent aussi à la contamination de l'air ambiant.

Pollution générée : Les HAM réagissent avec d'autres éléments chimiques présents dans l'atmosphère pour former des composés oxydants (en particulier l'ozone).

Effets sur la santé : Le benzène possède un caractère cancérigène. Le toluène et les xylènes ont des toxicités moindres. L'exposition au toluène engendre des irritations du nez et des yeux.

(*): Polluants mesurés prochainement par LIG'AIR

Seuils de pollution

Afin d'agir de manière coordonnée et d'informer la population lors d'épisodes de pollution, 2 niveaux ont été définis pour l'ozone, de dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre. Chaque niveau correspond à une procédure à mettre en œuvre.

Niveau d'information : information des populations sensibles par l'intermédiaire du préfet

Niveau d'alerte : alerte à la population

Les teneurs correspondant à chaque niveau sont indiquées dans le tableau suivant :

Polluant (moyenne horaire en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Niveaux de pollution	
	Niveau d'information	Niveau d'alerte
SO ₂	300	600
NO ₂	200	400
O ₃	180	360

Chacun de ces seuils doit être dépassé au minimum sur deux stations avec un différé d'apparition inférieure à 3 heures.

Le **niveau d'alerte** n'a jamais été atteint à LIG'AIR.

ANNEXE 4

CARTOGRAPHIES

DE LA

REGION CENTRE

Teneurs en arsenic dans les mousses (accumulation)



Teneurs en Arsenic dans les mousses (accumulation)

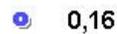
Unité : µg/g de matière sèche de mousse



1,6



0,8

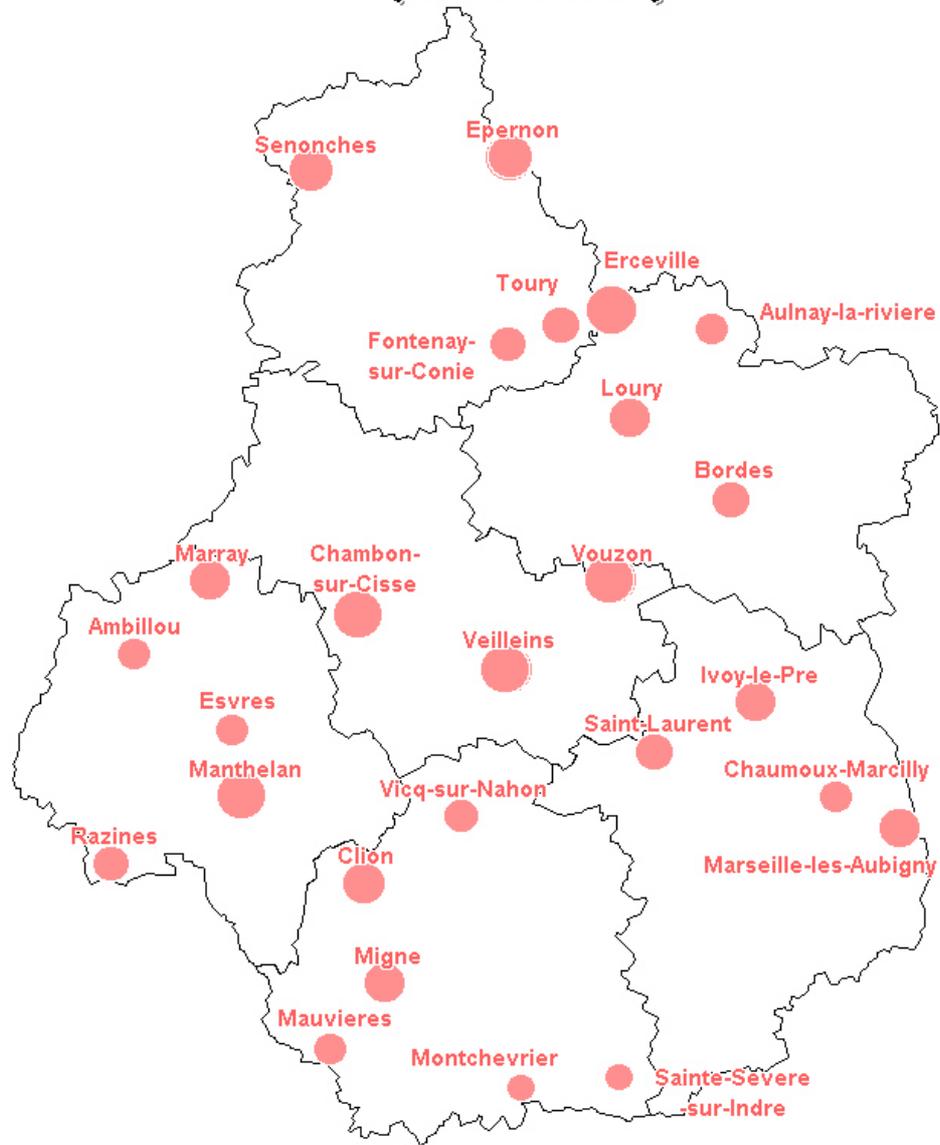


0,16

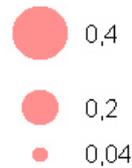


Source : GALSOMIES L.; campagne 1996-ADEME

Teneurs en cadmium dans les mousses (accumulation)

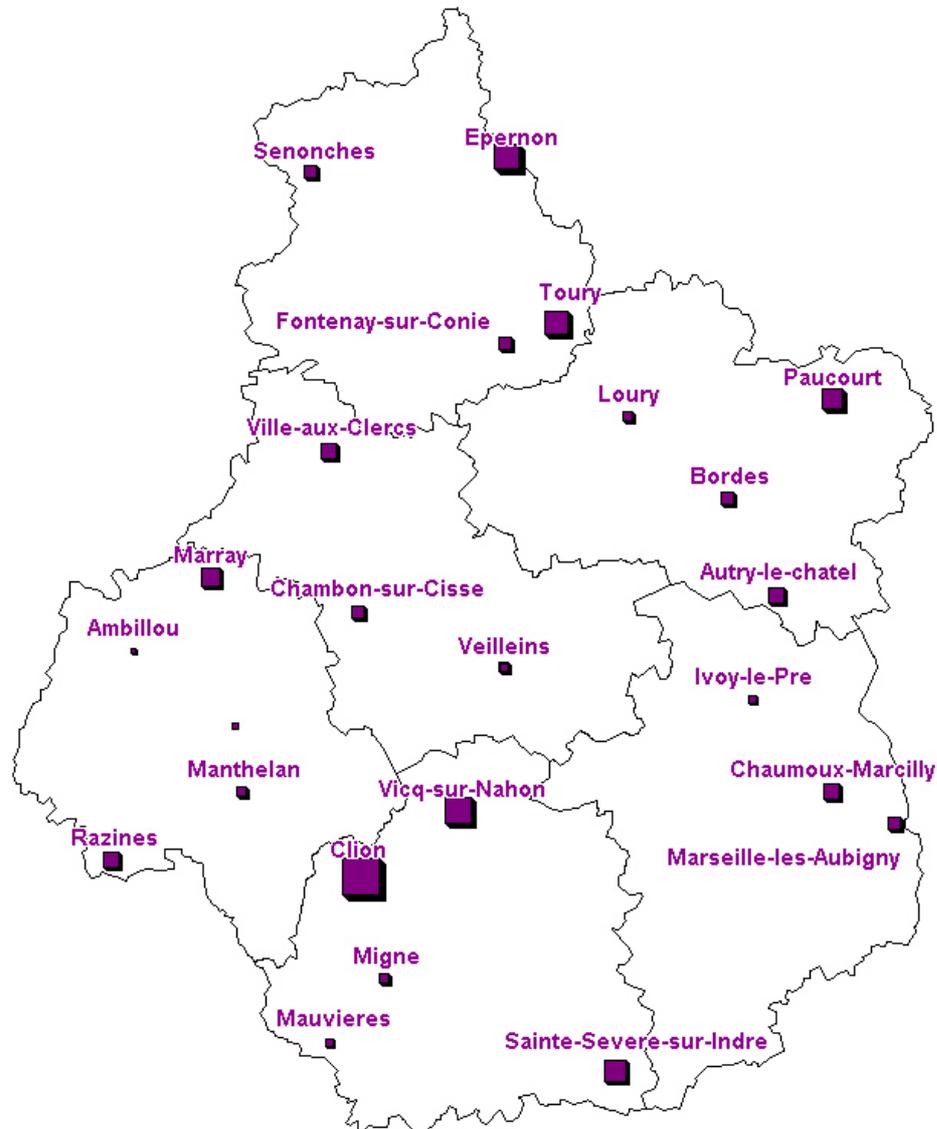


Teneurs en cadmium en région Centre
Unité : µg/g de matière sèche

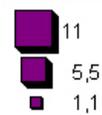


Source : GALSOMIES L. ; Campagnes 1996-ADEME

Teneurs en Nickel dans les mousses (accumulation)



Teneurs en Nickel en région Centre
Unité : µg/g de matière sèche



Source : GALDOMIES L., Campagne 1996- ADEME