



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# METAUX - MERCURE

Rapport *final*

*Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air*

**Convention 31/2001**

*Fabrice Marlière - Nathalie Bocquet - Maxime Rouez*

*Unité Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques*

Décembre 2002

# METAUX - MERCURE

Rapport **final**

*Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air*

**Convention 31/2001**

**DECEMBRE 2002**

**FABRICE MARLIERE - NATHALIE BOCQUET - MAXIME ROUEZ**

Ce document comporte 87 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Fabrice MARLIERE	Rémi PERRET	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieur à l'Unité AIRE	Responsable de l'Unité AIRE	Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ - CONCLUSION .....</b>	<b>4</b>
<b>2. BIBLIOGRAPHIE "METAUX LOURDS" .....</b>	<b>7</b>
2.1 Introduction.....	7
2.2 Antimoine (Sb).....	8
2.3 Arsenic (As) .....	10
2.4 Cadmium (Cd) .....	12
2.5 Chrome (Cr).....	14
2.6 Cobalt (Co).....	16
2.7 Cuivre (Cu) .....	17
2.8 Etain (Sn) .....	18
2.9 Manganèse (Mn) .....	20
2.10 Mercure (Hg).....	22
2.11 Nickel (Ni) .....	25
2.12 Plomb (Pb) .....	27
2.13 Sélénium (Se).....	29
2.14 Thallium (Tl).....	30
2.15 Tellure (Te) .....	30
2.16 Titane (Ti) .....	31
2.17 Vanadium (V) .....	32
2.18 Zinc (Zn) .....	34
2.19 Références.....	36
2.20 Bilan des concentrations ambiantes des métaux lourds.....	38
<b>3. CAMPAGNES DE MESURES .....</b>	<b>40</b>
3.1 Cherbourg - Site semi-industriel.....	41
3.2 Le Mans - Site urbain.....	51
3.3 Toulon - Site urbain (proximité UIOM) .....	62
3.4 Clermont - Ferrand - Site de proximité industrielle.....	73
<b>4. EXEMPLES INTERNATIONAUX DE MESURES DU MERCURE .....</b>	<b>82</b>
<b>5. BILAN DES CAMPAGNES DE MESURES .....</b>	<b>83</b>
5.1 Métaux lourds .....	83
5.2 Mercure .....	85

**6. LISTE DES ANNEXES .....87**

## 1. RESUME - CONCLUSION

---

Ce document conclut les travaux menés sur le mercure gazeux et les métaux lourds dans l'air ambiant.

Pour mémoire les précédents rapports portaient sur :

1998 : Méthodologie de prélèvement et d'analyse du mercure dans l'air ambiant

1999 : Mercure dans l'air ambiant : évaluation d'analyseurs et campagnes de mesures

2000 : Mercure dans l'air ambiant : campagnes de mesures

2001 : Métaux - Mercure

Ce rapport poursuit la présentation de campagnes de mesures effectuées fin 2001 et en 2002 au cours desquelles ont été mesurés le mercure gazeux à l'aide d'un analyseur automatique, et les métaux lourds (l'étain, le plomb, l'antimoine, le cadmium, le tellure, le thallium, le sélénium, le mercure (particulaire), le manganèse, le nickel, le vanadium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le zinc et l'arsenic) après analyse des filtres issus de prélèvements haut débit. Dans ce contexte, une étude bibliographique restreinte a été réalisée avec pour finalité de poser les bases des connaissances actuelles en terme d'utilisation, de sources d'émission, de niveaux ambiants constatés et de toxicité.

Les campagnes de mesures de métaux lourds ont intégré un volet méthodologique qui visait à préciser la nature du filtre à employer lors de prélèvements haut débit sur Digitel DA80, le protocole de minéralisation de ces filtres et déterminer la reproductibilité globale des mesures.

Lors de ces campagnes, il a été constaté que le Gore-tex présentait une capacité de rétention arrondie : 15 à 30 % inférieure au quartz. Les concentrations métalliques mesurées sur membrane Gore-tex sont cependant systématiquement supérieures à celles mesurées sur les particules prélevées sur membrane en quartz.

En effet, la minéralisation étant l'étape qui détermine la qualité des mesures de métaux particulaires, on aura pu constater une nette amélioration de cette étape avec l'utilisation d'un micro-onde fermé. L'adjonction d'HF améliore la dissolution de certains métaux (titane et chrome par exemple) mais pose dans le même temps d'autres problèmes. Le traitement de minéralisation sans HF donne des résultats corrects avec le Gore-tex, excepté quelques métaux réputés résistants. Il semble être globalement insuffisant pour minéraliser l'intégralité des particules piégées dans le quartz.

L'écart global d'une mesure de concentration métallique est, pour certains métaux, de l'ordre de +/- 40%. On insistera sur le fait que cette dernière est déterminée pour des filtres quartz et un protocole de minéralisation non quantitatif. La valeur affichée est donc vraisemblablement majorée. La moyenne générale des écarts tous métaux confondus conduit à un écart global de 12%.

A l'avenir, il apparaît pertinent de rechercher un type de filtre dont la capacité de rétention est équivalente au quartz en terme de capacité de collecte. Des essais comparatifs seraient à mener notamment avec des filtres Teflon de faible porosité. Ils pourraient constituer en effet un compromis intéressant entre le quartz et le Gore-tex.

Pour ce qui est des niveaux observés, les concentrations moyennes en particules PM10 varient assez peu d'un site à l'autre et sont de l'ordre d'une trentaine de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  alors que leur typologie varie notablement. Cette remarque s'applique aussi aux maxima observés qui sont de l'ordre de 60-70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La teneur des particules en suspension n'est pas corrélée avec les concentrations métalliques.

Sur l'ensemble des campagnes effectuées, le thallium, le tellure et le mercure particulaire n'ont pas été détectés. Leur limite de détection est identique et est de 0.05  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Le cadmium a été peu fréquemment détecté et les niveaux mesurés sont nettement inférieurs au  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Les niveaux de concentrations des autres métaux lourds recherchés sont généralement à classer parmi les valeurs typiques de sites ruraux et urbains, à l'exception du zinc, métal prépondérant dans toutes ces campagnes, qui atteint parfois des niveaux de site industriel.

Toutefois, la proximité d'un émetteur important (fonderie) peut conduire à une modification de la hiérarchie des concentrations métalliques : on aura pu noter un niveau moyen de nickel mesuré qui atteint les 30  $\text{ng}/\text{m}^3$  en moyenne, et dépasse la valeur seuil européenne fixée à 20  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

**Les concentrations observées globalement ne permettent pas de dégager la nécessité d'un suivi de nouveaux métaux, compte tenu des données toxicologiques disponibles.**

Seul, le chrome pourrait faire l'objet d'une réflexion complémentaire compte-tenu des concentrations relevées (25  $\text{ng}/\text{m}^3$  en moyenne) et du caractère cancérigène du Cr(VI). Pour autant, il importerait de disposer d'une méthode d'analyse permettant de distinguer les différentes formes atmosphériques du chrome et de préciser les proportions Cr3/Cr6.

A l'issue des campagnes de mesures du mercure sur différents sites, un récapitulatif des concentrations et profils relevés a été effectué afin de préciser les gammes de concentrations en fonction de la typologie des sites. On observe que les sites ruraux présentent des concentrations conformes aux observations européennes (notamment via le réseau EMEP) avec des valeurs comprises entre 1 et 2  $\text{ng}/\text{m}^3$ , et que certaines d'entre elles présentent une moyenne inférieure à certaines stations de fond européennes. C'est notamment le cas de Cusy- site de fond rural hivernal (1.6  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), et de Carhaix - site de fond rural (1  $\text{ng}/\text{m}^3$ ).

Certains sites a priori ruraux ou urbains de fond ont présenté des pics ponctuels plus ou moins importants et dont l'origine a rarement été identifiée.

Les sites industriels répertoriés ne se sont pas toujours avérés être des émetteurs importants. La bibliographie indique que les UIOM sont une source importante, mais les mesures faites à proximité de ces installations n'ont montré que quelques pics d'intensités variables, et en aucun cas de fonds continus. Par contre, il a été vérifié à de multiples occasions que les autres sources identifiées telles que les industries chlore/soude, et les activités métallurgiques dans leur ensemble constituent des émetteurs parfois importants. On retiendra les mesures faites à Thann et Toulouse (concentration maximale de l'ordre du  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) comme des exemples types de campagnes de proximité industrielle.

On notera néanmoins que sur l'ensemble des campagnes réalisées à proximité de sites industriels, seule celle de Thann (industrie chlore/soude) a conduit à une valeur moyenne légèrement supérieure à la valeur seuil européenne proposée (mais non adoptée) de  $50 \text{ ng}/\text{m}^3$ , ce qui, dans l'état actuel des choses, ne permet pas de justifier la mise en place d'un suivi généralisé à l'ensemble des AASQAs. Il pourrait, en revanche, être opportun de suivre les concentrations au voisinage de certaines installations particulièrement émettrices. Des campagnes ponctuelles, notamment au voisinage d'émetteurs potentiels apparaissent également souhaitables.

Enfin, dans l'optique d'apporter une contribution française aux bases de données existantes (EMEP ou équivalents), quelques sites devraient faire l'objet de mesures fixes ou périodiques. Le LCSQA/INERIS pourraient contribuer au recueil de ces données dans ces deux derniers cas de figure.

## 2. BIBLIOGRAPHIE "METAUX LOURDS"

---

### 2.1 INTRODUCTION

#### 2.1.1 Description / Utilisation

Les principales utilisations des métaux et de leur composés seront exposées brièvement. Le numéro de C.A.S. (Chemical Abstract Service), mentionné, permettra de retrouver certaines caractéristiques du métal comme les propriétés physico-chimiques (masse atomique, volumique, point de fusion ou d'ébullition...), par exemple. Ces dernières ne seront donc pas détaillées ici.

#### 2.1.2 Sources de pollutions atmosphériques

Les sources de pollutions atmosphériques par les Métaux lourds peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Tous les Métaux lourds sont des composants naturels de la croûte terrestre (d'où leur appellation d'éléments traces métalliques) et la plupart sont même des oligo-éléments indispensables à la vie végétale et animale. Ainsi, la mise en suspension de particules (organiques ou inorganiques) par le vent ou la combustion de matériau contenant des Métaux lourds (lors de feux de forêts ou de volcanisme) constituent des sources naturelles de pollutions atmosphériques (auxquelles il est possible d'ajouter les poussières météoritiques). Ces sources sont identiques pour tous les métaux lourds et nous ne détaillerons donc que les sources anthropiques. Cependant, lorsque la contribution des phénomènes naturels est connue, elle sera indiquée. Dans l'état actuel des connaissances, cette bibliographie ne fait état bien souvent que de données partielles. Le CITEPA publie des données sur les émissions de quelques métaux lourds en France. Pour un métal donné, lorsque ces estimations sont disponibles, seules celles-ci seront présentées car elles présentent l'avantage d'être récentes, détaillées et chiffrées et permettent donc de déterminer les secteurs prépondérants au niveau national. En l'absence de ces estimations, les données concernant les sources de pollution de l'atmosphère par les Métaux lourds restent très disparates et bien souvent à actualiser.

#### Niveaux ambiants

Seront indiquées ici, des concentrations mesurées antérieurement sur des sites pollués ou non afin de disposer de quelques références utiles à une première évaluation.

L'OMS publie des valeurs guides relatives à une exposition permanente via l'air ambiant pour certains des métaux présentés et ces "guidelines" seront mentionnées lorsqu'elles existent.

#### Toxicité

La plupart des éléments métalliques sont nécessaires en faible dose à la vie (oligo-éléments), mais ils peuvent se révéler très nocifs s'ils sont présents en quantités trop importantes. C'est le cas du fer, du cuivre, du zinc, du nickel, du cobalt, du vanadium, du sélénium, du molybdène, du manganèse, du chrome, de l'arsenic et du titane. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas comme le plomb, le mercure, le cadmium et l'antimoine.



Les composés métalliques ont une toxicité variable, selon leur nature et leur voie de pénétration (ingestion, respiration, contact avec la peau). De façon générale, on peut citer des effets sur le système respiratoire, nerveux et digestif et sur la peau. Trois de ces métaux sont à ce jour considérés comme étant cancérigènes pour l'homme: As, Cr et Ni.

Les principaux effets toxiques des Métaux lourds seront décrits, principalement en ce qui concerne l'homme notamment au niveau d'une exposition chronique. L'intoxication aiguë ne concerne principalement que les personnes amenées à manipuler directement les substances (en milieu professionnel) ou certains cas accidentels et exceptionnels (intoxications volontaires). Dans le cadre de cette étude, notre intérêt se porte plus particulièrement sur l'exposition chronique de la population générale via l'air ambiant. Les données portant sur la cancérogénicité des métaux et de leur composés sont donc d'importance.

L'agence internationale pour la recherche sur le Cancer (IARC) fait partie de l'organisation mondiale de la santé (OMS). Cette dernière a classé un grand nombre de substances toxiques par rapport à leur pouvoir cancérigène de la façon suivante:

- Groupe 1: l'agent est cancérigène pour l'homme.
- Groupe 2A : l'agent est probablement cancérigène pour l'homme
  - 2B : l'agent est peut-être cancérigène pour l'homme.
- Groupe 3 : l'agent est inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme.
- Groupe 4 : l'agent n'est probablement pas cancérigène pour l'homme.

L'appartenance d'un métal ou d'un de ses composés à un tel groupe sera indiquée.

## **2.2 ANTIMOINE (Sb)**

### **Description / Utilisation**

N° CAS: 7440-36-0

L'antimoine entre pour 0,001% dans la composition de l'écorce terrestre. Il est présent dans de nombreux minerais et principalement extrait sous forme de sulfures.

Sa principale application est la production d'alliages, en particulier avec le plomb, auquel il confère de la dureté, ainsi qu'avec l'étain et le cuivre. Il permet d'augmenter la dureté, la force mécanique, la résistance à la corrosion et la stabilité électrochimique des alliages ainsi formés et diminue leur coefficient de frottement. Ceux-ci sont employés dans de nombreux domaines, notamment pour la fabrication d'accumulateurs au plomb, de roulements, de plombs de chasse, en soudure, pour la mise en gaine de munitions et de câbles électriques ou tout simplement pour la fabrication d'ustensiles.

L'antimoine de grande pureté est employé comme dopant en semi-conducteurs. Des composés intermétalliques de l'antimoine tels que l'antimoniure d'aluminium (AlSb), de gallium (GaSb), et d'indium (InSb) sont employés dans les dispositifs thermoélectriques tels que les détecteurs et les diodes infrarouges.

Acides et oxydes d'antimoine ont des usages industriels variés notamment en tant qu'ignifuges dans les tissus, le caoutchouc, les plastiques ou le papier (trioxyde d'antimoine) ou en tant que colorants dans les peintures, le verre, le caoutchouc et la céramique.

Egalement : médicaments pour le traitement de maladies cutanées, pour l'expectoration.  
bactéricide ( C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SbCl<sub>2</sub>)  
miroirs, feux d'artifices, pierres à briquets

### Sources de pollutions atmosphériques

Nriagu (1989) a estimé que 41% des émissions atmosphériques d'antimoine proviennent de **sources naturelles** (particules issues d'érosion éolienne 32,5%; volcans 29,6%; embruns marins 23,3%; feux de forêt 9,2% et sources biogéniques 12,1%). L'antimoine associé aux particules fines (< 1 µm, plus toxiques car inhalées en profondeur ) tend à résulter de combustions et d'autres sources à hautes températures, alors que lié aux particules de taille supérieure à 10 µm, il proviendrait des sols (Schroeder , 1987).

Les sources anthropiques principales d'antimoine à l'atmosphère sont l'exploitation des métaux non ferreux, le raffinage (Crecelius et al 1974; Pacyna et al 1984), la combustion du charbon (Gladney et Gordon 1978), et de déchets (Greenberg et al 1978). On estime que les fonderies contribuent deux fois plus aux émissions atmosphériques que les autres sources. Cependant, à long terme, la combustion de charbon devrait être un des facteurs dominant (Austin et Millward 1988) pour le continent nord-américain. En effet, la teneur en antimoine du charbon peut être d'une dizaine de ppm (d'après Sabbioni et al, 1983, sur 166 échantillons américains de charbon, leur teneur en antimoine s'est étendue de 0,1 à 8,9 ppm, avec une moyenne de 1,15 ppm). Une centrale à charbon émet environ 31 µg d'antimoine par kilogramme brûlé, comparé à 3,9 µg / kg pour une usine au fuel (Hasanen et autres 1986). Le fioul lourd a une teneur en antimoine d'environ 0,067 ppm. Les émissions de deux usines en Colombie contenaient de 220 à 1.300 ng.m<sup>-3</sup> d'antimoine (mesures réalisées sur un an et demi par Bauer et Andren en 1988).

Les incinérateurs sont également une source non négligeable de part la diversité des produits contenant de l'antimoine. Les concentrations (métal total dans les particules) des émissions d'incinérateurs selon Hay (et al en 1986) étaient comprises entre 610-12600 ppm, avec une concentration moyenne de 2400 ppm.

La source anthropique principale reste vraisemblablement l'exploitation des métaux non ferreux, l'antimoine étant présent dans de nombreux minerais. On estime que 3 g d'antimoine sont libérés pour chaque tonne de cuivre produite (Pacyna 1984).

De nombreuses études suggèrent que les émissions se composent principalement d'oxyde d'antimoine (Ainsworth 1988). Une fois libéré sous forme d'aérosol, ce dernier est censé être oxydé en trioxyde par les oxydants atmosphériques, forme relativement stable. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).

### Niveaux ambiants

Dans les zones isolées, en absence de sources, les concentrations sont inférieures au ng/m<sup>3</sup>. En milieu rural, celles-ci se situent généralement au-dessous de la dizaine de ng/m<sup>3</sup> et en zone urbaine au dessous de la centaine. A proximité d'industries métallurgiques ou d'autres sources de types combustions, les niveaux peuvent être supérieurs au µg/m<sup>3</sup>.

Aux USA, les concentrations en antimoine particulaire dans les régions urbaines isolées étaient comprises entre 0,00045 et 1,2 ng.m<sup>-3</sup>, dans les zones rurales entre 0,6 et 7, et urbanisées entre 0,5 et 170 (Austin et Millward 1988; Schroeder et al. en 1987).

A Washington, les concentrations mesurées s'échelonnaient de 1,1 à 3,0 ng.m<sup>-3</sup> (Kowalczyk et al. 1982). Les trois sources principales par ordre d'importance décroissante semblaient être, d'après les auteurs, l'incinération d'ordures, les véhicules à moteur, et la

combustion de charbon. A Houston, les concentrations en antimoine dans les aérosols fins (de 0,1-2,5  $\mu\text{m}$ ) étaient comprises entre 0 et 12  $\text{ng.m}^{-3}$ , tandis que dans les plus grandes particules ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ) elles se situaient entre 0 et 4  $\text{ng.m}^{-3}$  (Johnson et al., 1984).

A Kellogg (Idaho), site important de l'activité métallurgique non ferreuse, les concentrations se sont échelonnées de 5 à 1200  $\text{ng.m}^{-3}$  avec une moyenne de 150  $\text{ng.m}^{-3}$  (Ragaini et autres 1977). En Angleterre, dans une région industrielle (activité métallurgique), la concentration moyenne sur six mois était de 40  $\text{ng.m}^{-3}$ , soit 50 fois les niveaux des secteurs ruraux (Pattenden et al., 1982). (ATSDR)

Des mesures plus récentes réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 0.3 à 40  $\text{ng.m}^{-3}$  avec une moyenne sur les trois années d'observation de 7.7  $\text{ng.m}^{-3}$ . [1]

### Toxicité

L'intoxication aiguë porte atteinte aux organes respiratoires (toux, irritations, douleurs thoraciques), digestifs (gastro-entérite), aux reins et au cœur (troubles cardio-vasculaires). Elle peut aboutir à un coma et à des lésions hépatiques rénales et nerveuses (IDLH à 50  $\text{mg/m}^3$ ).

Les effets d'une intoxication chronique sont nombreux et peu caractéristiques :

Inappétence, fatigue, irritabilité; peau: irritations, éruptions. Irritation des muqueuses; atteintes hépatiques et hématologiques; troubles gastro-intestinaux (ulcères, crampes, diarrhées et vomissements), respiratoires (toux, bronchite, emphysème, pneumoconiose); rhinite, pharyngite, cloison nasale perforée; électrocardiogramme perturbé (IPCS = International Programme on Chemical Safety).

L'antimoine est classé groupe 2B par l'IARC : l'agent est peut-être cancérigène pour l'homme.

## 2.3 ARSENIC (As)

N° CAS: 7440-38-2

La teneur moyenne en arsenic de la croûte terrestre a été estimée à 5 ppm. L'arsenic est principalement obtenu à partir de minerais complexes chargés en fer ou soufre.

Le métal est utilisé dans les alliages non ferreux (par exemple pour renforcer la dureté des alliages de cuivre, de plomb ou d'or) et, lorsqu'il est très pur, pour produire des semi-conducteurs à l'arséniure de gallium et à l'arséniure d'indium (diodes électroluminescentes). Pour la fabrication de lasers, on utilise des monocristaux de GaAs et de InAs et, par conséquent, un grand nombre d'appareils de copie, de fax et d'imprimantes lasers en contiennent.

Les oxydes d'arsenic entrent dans la composition de l'arséniate de cuivre « chromaté », un agent de préservation du bois mondialement très répandu. Le métal sous ses formes organiques est également à la base de pesticides divers (herbicides, insecticides et fongicides) de moins en moins utilisés en raison des risques sanitaires qu'ils représentent.

Les produits pharmaceutiques contenant de l'arsenic ont perdu en importance avec l'introduction des antibiotiques et ne sont quasiment plus employés.

Enfin, l'arsenic est utilisé dans l'industrie des colorants (pigments) et en tannerie pour l'épilage des peaux.

Egalement: Savons désinfectants, mort aux rats, feux d'artifice.

On estime que 70 % de la production mondiale d'arsenic est utilisée pour le traitement du bois d'œuvre par l'arséniate double de cuivre et de chrome, 22 % pour la préparation de produits chimiques à usage agricole, le reste entrant dans la composition de certains verres, produits pharmaceutiques et alliages non ferreux. (IPCS)

### Sources de pollutions atmosphériques

Les exploitations minières, la fusion des métaux non ferreux et l'utilisation des combustibles fossiles sont les principaux processus industriels qui contribuent à la pollution anthropogénique de l'air, des sols et de l'eau par l'arsenic. C'est essentiellement sous forme d'As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que l'arsenic est libéré dans l'atmosphère où il est en majeure partie adsorbé à des particules en suspension. (IPCS) Plus minoritairement, il est présent sous forme d'arsenic trioxyde et d'arsines (formes organiques volatiles). L'arsenic trivalent et les arsines méthylées peuvent subir, dans l'atmosphère, une oxydation vers l'état +V. (ATSDR, 1993).

D'après le CITEPA, les rejets atmosphériques en France, en 2000, sont de l'ordre de 22 t en provenance à plus de 90% de l'industrie manufacturière. Les sous-secteurs prépondérants, soit environ 95 % des émissions totales, sont :

- 1 - Minéraux non métalliques, matériaux de construction 69 %
- 2 - Sidérurgie et 1ère transformation des métaux ferreux 8.8 %
- 3 - Métallurgie des métaux non ferreux 7.7 %
- 4 - Production d'électricité 3.7 %
- 5 - Biens d'équipement et matériaux de transport 3.2 %
- 6 - Traitement des déchets 2.0 %

Toujours d'après le CITEPA, les rejets d'arsenic sont imputables, d'une part, à la présence de traces de ce métal dans les combustibles minéraux solides ainsi que dans le fioul lourd et, d'autre part, dans certaines matières premières utilisées notamment dans des procédés comme la production de verre, de métaux non-ferreux ou la métallurgie des ferreux. Les émissions ont peu évoluées au cours de la décennie, le niveau de 2000 se situant environ 10% au-dessous de celui du début des années 1990.

### Niveaux ambiants

D'après l'IPCS, dans les zones reculées et en milieu rural, les concentrations atmosphériques en arsenic sont de l'ordre de 0,02 à 4 ng /m<sup>3</sup>. En site urbain, les concentrations relevées sont comprises entre 3 et 200 ng.m<sup>-3</sup>. Des concentrations supérieures au µg/m<sup>3</sup> ont été relevées à proximité de sources industrielles, encore que la tendance soit à la réduction de ces teneurs du fait des mesures de lutte contre la pollution. Les ordres de grandeur fournis par l'OMS dans ses « guidelines » sont identiques.

D'après plusieurs études réalisées entre 1980 et 1990, les concentrations les plus élevées détectées dans l'atmosphère étaient de 2500 ng.m<sup>-3</sup> à proximité de fonderies de métaux non ferreux. (IARC 1980; NAS 1977a; Schroeder et autres 1987).

Des mesures plus récentes réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 0.3 à 20 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 6 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

## Toxicité

Les empoisonnements aigus se produisent avant tout par ingestion et inhalation de composés trivalents inorganiques, tels que  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Au nombre des symptômes, on trouve des troubles gastro-intestinaux sévères, des crampes et collapsus circulatoires. La peau et les muqueuses exposées aux poussières en suspension dans l'air sont irritées.

Il existe une relation de cause à effet entre une exposition de longue durée à l'arsenic présent dans l'eau de boisson et l'accroissement du risque de cancer de la peau, du poumon, de la vessie et du rein, ainsi que d'autres anomalies cutanées telles qu'une modification de la pigmentation.

Il existe également une relation de cause à effet entre l'exposition, principalement respiratoire, à l'arsenic et le cancer du poumon et de la langue (IPCS). Un empoisonnement chronique entraîne également des lésions de la moelle osseuse, du sang, du foie et du système nerveux central. D'après l'OMS, aucun niveau recommandable ne peut être établi pour l'arsenic. Celle-ci estime que sur dix mille personnes, une développera un cancer dû à l'arsenic à une concentration de  $66 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , une sur cent mille pour  $6.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ .

L'IARC a classé l'arsenic et ses composés dans le groupe 1.

La directive-fille européenne concernant les métaux lourds a récemment fixé la valeur limite annuelle de l'arsenic dans l'air ambiant à  $6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (particules PM10).

## 2.4 CADMIUM (Cd)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7440-43-9

Le cadmium est utilisé pour le revêtement anticorrosion de métaux tels que l'acier, la fonte, l'aluminium, pour la fabrication d'accumulateurs nickel-cadmium ou argent-cadmium (petites piles des petits appareils électroniques tels que des baladeurs, des jouets, des rasoirs et du matériel électrique). Etant donné que l'on peut conserver longtemps ces piles à l'état de repos, on les utilise également dans des avions, des postes téléphoniques et des postes de radars, dans des ordinateurs et des lampes à décharge.

Le cadmium entre dans la composition de nombreux alliages : à bas point de fusion (fusibles électriques), antifrictions (roulements à billes), à haute conductibilité (câbles électriques) ou encore modérateur de neutron (barres pour réacteurs nucléaires).

Les oxydes et les chlorures sont employés en tant que source de métal pour le cadmiage et comme matière première pour la préparation des sels d'acides organiques utilisés comme stabilisants pour plastiques. Les sulfures sont utiles à la production de pigments pour peintures, céramiques, plastiques et encres et à la fabrication de substances luminescentes pour téléviseurs.

### Sources de pollutions atmosphériques

D'après le CITEPA, les émissions de cadmium en France proviennent du traitement des déchets par incinération, et des procédés industriels tels que la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux. La combustion à partir des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et surtout de la biomasse engendre une part significative des émissions. L'industrie manufacturière concentre plus de 80% des émissions. Les rejets diminuent significativement de plus de 30% au cours de la période étudiée (1990 – 2000) par suite des progrès réalisés dans les secteurs industriels mentionnés. Cependant, les émissions

semblent se stabiliser depuis 1999, les émissions de cadmium sont évaluées à environ 11,5 t en 2000

Les sous-secteurs prépondérants en 2000, soit environ 95 % des émissions totales, sont:

- 1 - Sidérurgie et 1ère transformation des métaux ferreux 29 %
- 2 - Traitement des déchets 23 %
- 3 - Métallurgie des métaux non ferreux 18 %
- 4 - Résidentiel 15 %
- 5 - Minéraux non métalliques, matériaux de construction 6.9 %
- 6 - Biens d'équipement et matériaux de transport 2.8 %
- 7 - Chimie 2.5 %

Le cadmium atmosphérique est présent sous forme particulaire, principalement sous forme d'oxydes (les autres formes étant des sels de cadmium. Ces composés sont assez stables et ne subissent pas de réactions de dégradation ou de transformation.

### Niveaux ambiants

Dans les secteurs inhabités, les concentrations atmosphériques en cadmium sont habituellement inférieure à 1 ng.m<sup>-3</sup> (Korte, 1983). (IPCS)

De manière générale, les moyennes annuelles varient :

- pour les zones rurales, de 1 à 5 ng.m<sup>-3</sup>.
- pour les zones urbaines, de 5 à 15 ng.m<sup>-3</sup>.
- pour les zones industrielles, de 15 à 50 ng.m<sup>-3</sup>

Des mesures plus récentes réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 0.3 à 9 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 3 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle également, rapporte des valeurs comprises entre 0.4 et 18 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 2 ng.m<sup>-3</sup>. Les auteurs soulignent le fait que ces niveaux sont inférieurs à ceux rencontrés habituellement dans les secteurs pollués et des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures par d'autres auteurs sont mentionnées:

Sites industriels et urbains: de 15 à 54 ng.m<sup>-3</sup>

Sites industriels urbains et sub-urbains: de 3 à 45 ng.m<sup>-3</sup>

### Toxicité

L'exposition chronique au cadmium porte atteinte à l'appareil digestif et aux poumons, mais aussi et surtout aux reins. Le cadmium est un toxique cumulatif: l'excellente solubilité de cet élément dans les acides faibles explique pour une large part son absorption dans l'organisme. En Asie, les concentrations élevées de Cd dans le riz provoquent la maladie de "Itai-Itai". Les principales manifestations sont les suivantes: destruction des érythrocytes, protéinurie, rhinite, emphysème, déformations osseuses et bronchite chronique. Le cadmium et ses dérivés possèdent un pouvoir cancérigène.

IARC a classé le cadmium et ses composés dans le groupe 1, ayant conclu qu'il existait des preuves suffisantes que le cadmium peut engendrer des cancers du poumon chez l'homme et des animaux exposés par l'inhalation (6). L'OMS a établi une recommandation de 5 ng.m<sup>-3</sup> dans ses « guidelines ».

La directive-fille européenne concernant les métaux lourds a récemment fixé la valeur limite annuelle du cadmium dans l'air ambiant à 5 ng/m<sup>3</sup> (particules PM10).

## 2.5 CHROME (Cr)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7440-47-3

Le principal minerai contenant du chrome est le chromate de fer ou chromite. Le chrome existe principalement dans la nature sous la forme de dérivés et présente différents degrés d'oxydation. La forme trivalente (chrome (III)) est un oligo-élément essentiel pour l'homme, à raison de 50 à 200 µg / jour. Chrome(VI) et chrome(0) sont essentiellement produits par des processus industriels. Le chrome VI est largement transformé en chrome III dans les sols, les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible).

Le chrome est utilisé comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac et du méthanol, dans la fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages (des outils aux résistances électriques en passant par les couverts de table...). Des complexes organiques sont utilisés comme colorants de développement dans la photographie couleur, et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments pour peintures et textiles (chrome (III) et chrome (VI)). Les sels de chrome (VI) connaissent une très large utilisation dans les produits de conservation du bois et la tannerie. L'oxyde de chrome est utilisé en couche mince sur les bandes magnétiques audio / vidéo.

Egalement :

- additif au carburant de moteurs à réaction
- feu d'artifice
- traitement d'imperméabilisation des textiles à l'eau

### Sources de pollutions atmosphériques

D'après Fishbein (1981), la source naturelle prépondérante de chrome à l'atmosphère est l'érosion, la mise en suspension de particules par le vent, l'activité volcanique étant une source mineure.

D'après le CITEPA, les émissions en France en 200 sont de 244 tonnes. Les sous-secteurs prépondérants en 2000 soit environ 95 % des émissions totales sont

- 1 - Sidérurgie et 1ère transformation des métaux ferreux 90 %
- 2 - Minéraux non métalliques, matériaux de construction 6 %

La production de verre, de ciment, la métallurgie des ferreux, les fonderies produisent la majorité des rejets de chrome dans l'atmosphère. De même que pour la plupart des métaux lourds, les traces de ce métal dans les combustibles conduisent aussi à des rejets atmosphériques dans une moindre mesure. L'évolution depuis 1990 est notable (-35%).

## Niveaux ambiants

De manière générale, les moyennes atmosphériques varient :

pour les zones rurales, de 0 à 3 ng.m<sup>-3</sup>.

pour les zones urbaines, de 4 à 70 ng.m<sup>-3</sup>.

pour les zones industrielles, de 5 à 200 ng.m<sup>-3</sup>.

Dans des mines où des minerais contenant du chrome sont extraits, les concentrations de chrome adsorbé sur particules s'échelonnent de 1 à 15 mg.m<sup>-3</sup>. Lors du raffinage, l'air des lieux de travail peut contenir de grandes quantités de métal (de 0,03 - 3 mg.m<sup>-3</sup>). Dans des usines de chromage, des concentrations de 1 µg.m<sup>-3</sup> jusqu'à 1,4 mg.m<sup>-3</sup> ont été mesurées.

Des mesures plus récentes, réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon, font état de concentrations s'échelonnant de 2 à 100 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 25 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle, rapporte des valeurs comprises entre 0.4 et 60 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 13 ng.m<sup>-3</sup> [2]. Des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures par d'autres auteurs sont mentionnées:

Sites industriels urbains et sub-urbains, de 2 à 250 ng.m<sup>-3</sup> (moyenne à 70)

Site urbain sans sources de pollution, de 2 à 15 ng.m<sup>-3</sup>

Rq: Le chrome hexavalent étant beaucoup plus toxique que le trivalent, il devrait être considéré séparément, ce qui pose d'importants problèmes analytiques. Le temps de demi vie du chrome (VI) dans l'atmosphère, avant sa réduction en chrome (III), est compris entre 16 heures et cinq jours (Kimbrough et al. 1999).

## Toxicité

En raison de leurs effets génétiques, les divers composés hexavalents du chrome représentent un risque majeur. Presque tous les types de tests mettent en évidence un pouvoir mutagène des chromates. Etant établi qu'ils passent la barrière placentaire, il existe un risque important pour les embryons et les fœtus. L'effet cancérigène des composés hexavalents du chrome a été démontré par des expériences sur animaux, mais aussi par les résultats d'études épidémiologiques sur des groupes de population exposés en milieu professionnel. Selon ces résultats, les périodes de latence se situent entre 10 et 27 ans. En revanche, l'effet cancérigène des composés trivalents n'a pas pu être clairement établi. L'intoxication aiguë par les chromates se manifeste notamment par des lésions rénales. L'intoxication chronique, dont la cible principale est l'appareil respiratoire dans le cas d'exposition par inhalation, peut néanmoins entraîner des altérations au niveau du tube gastro-intestinal ainsi que des accumulations dans le foie, les reins, la glande thyroïde et la moelle osseuse.

L'IARC a classé le Cr(VI) en tant que cancérigène avéré pour l'homme (groupe 1) et le chrome métallique dans le groupe 3 (inclassable quant à sa cancérigénicité).

D'après l'OMS, aucun niveau atmosphérique recommandable ne peut être établi pour le chrome(VI). Celle-ci estime que sur dix mille personnes, une développera un cancer dû au métal à une concentration de 2.5 ng.m<sup>-3</sup>, une sur cent mille pour une concentration de 0.25 ng/m<sup>3</sup>.



## 2.6 COBALT (Co)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7440-48-4

La croûte terrestre renferme environ 0,0023% de cobalt. On le trouve associé aux minerais de cuivre, de nickel et de fer. Dans la plupart des minerais contenant du cobalt, on trouve également de l'arsenic.

Le cobalt est employé dans un certain nombre d'applications et sous de nombreuses formes. La fabrication de "super-alliages" (employés dans les turbines des moteurs d'avion par exemple) est l'utilisation principale du cobalt métallique. Ce sont des alliages résistants à l'usure et à la corrosion développés pour des applications où températures et efforts mécaniques sont élevés. Le cobalt est utilisé également sur certains outils de coupe sous forme de carbures cémentés qui combinent un métal liant ductile, le cobalt, avec un carbure dur et rigide à chaud (carbure de tungstène, quelquefois allié à du carbure de titane, de tantale) afin d'augmenter la résistance aux chocs.

Des composés de cobalt sont employés comme colorants pour le verre, le papier, la céramique, et les peintures (carbonate et chromate de cobalt); comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole (acétate de cobalt(III), bromure de cobalt(II), carbonate, manganate, oxalate et sulfure) et dans l'échappement des véhicules (oxyde); comme dessiccateurs de peinture (acétate, nitrate...); et en tant qu'additifs d'oligo-éléments dans l'agriculture et la médecine.

Le radio-isotope artificiel Co60 est utilisé dans l'industrie et la médecine nucléaire (traitement des tumeurs) en tant que sources de rayons X et peut être également employé pour stériliser instruments ou nourriture.

### Sources de pollutions atmosphériques

Les données chiffrées concernant les sources du cobalt dans l'atmosphère sont rares. Comme pour de nombreux métaux, l'exploitation et la fonte des minerais contenant du cobalt, le traitement d'alliages avec du cobalt, et les industries qui l'utilise dans leur process sont certainement les sources majeures. Le métal est présent à l'état de traces dans les combustibles fossiles (charbon, pétrole, essences...) et leur utilisation émet donc du cobalt dans l'air. On estime que l'essence contient moins de 0,1 mg (cobalt)/kg mais, cependant, les convertisseurs catalytiques peuvent en contenir également. Le contenu en cobalt des cendres volantes d'une centrale thermique au charbon est approximativement de 25 mg/kg et, des fumées, de 100 à 700  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

Les déchets peuvent contenir également, selon leur nature, du cobalt et leur incinération émet donc le métal dans l'atmosphère.

### Niveaux ambiants

Les concentrations atmosphériques moyennes en cobalt au niveau de sites non pollués sont généralement inférieures à 1–2  $\text{ng.m}^{-3}$ . Au dessus des océans, les concentrations moyennes s'échelonnent de 0.0004 à 0.08  $\text{ng.m}^{-3}$  (Chester et al. 1991). A proximité de sources de pollution, les niveaux peuvent cependant excéder 10  $\text{ng.m}^{-3}$ , une des concentration les plus élevées ayant été reportée à 48  $\text{ng.m}^{-3}$  à coté d'une raffinerie de nickel. (Hamilton 1994; Smith et Carson 1981).

De 1997 à 1999, des études réalisées dans le complexe industriel de la ville de Taejon, en Corée, font état de concentrations s'échelonnant de 0.4 à 3.8 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 1.5 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

### **Toxicité**

L'absorption de doses excessives de cobalt freine l'activité de la glande thyroïde et peut engendrer la formation de goitres. Le cobalt augmente le nombre d'érythrocytes dans le sang, dilate temporairement les vaisseaux sanguins et entrave la coagulation du sang. Une intoxication aiguë entraîne également des dysfonctionnements au niveau du foie et des reins et l'inhalation de poussière de cobalt attaque la gorge et le tube gastro-intestinal.

Du point de vue intoxication chronique, des lésions cardiaques, une fibrose pulmonaire et des troubles au niveau du système nerveux peuvent survenir. Les risques sont particulièrement liés à l'inhalation de poussière de cobalt dont l'effet de sensibilisation et l'effet cancérigène est établi selon ROTH (1989). Cependant, l'IARC a classé le cobalt et ses composés G2B soit « peut-être cancérigène pour l'homme ».

## **2.7 CUIVRE (Cu)**

### **Description / Utilisation**

N° CAS: 7440-50-8

Le cuivre existe dans la nature à l'état pur et dans différents minerais (chalcopryrite (CuFeS<sub>2</sub>), de chalcosine (Cu<sub>2</sub>S) et de cuprite (Cu<sub>2</sub>O)). Sa longévité, ductilité, malléabilité et conductivité électrique et thermique en font un matériau d'usages divers.

Pur ou en alliages (avec l'étain: les bronzes), il est très utilisé dans l'industrie électrotechnique comme conducteur (fils, câbles, contacteurs...), dans la construction navale, dans les réseaux de distribution d'eau, pour la fabrication d'ustensiles de cuisine, de pièces de monnaie, de bijoux, de miroirs... Le cuivre entre dans la formulation d'engrais, de bactéricides, d'algicides et de peintures anti-corrosives. Il sert également à la préparation d'additifs pour l'alimentation du bétail et de la volaille en tant que produits favorisant la croissance ou permettant de lutter contre les maladies. Dans l'industrie, on l'utilise comme activateur pour la flottation des minerais sulfurés, pour la production d'agents de protection du bois, en galvanoplastie, dans la fabrication des colorants azoïques (pour le cuir notamment), comme mordant pour les colorants de tissus, dans le raffinage du pétrole et enfin pour la préparation de composés divers.

### **Sources de pollutions atmosphériques**

D'après le CITEPA, en France, "environ 89 t de cuivre ont été émises en 2000. Une majeure partie des émissions de cuivre provient de l'usure des caténaires des transports ferroviaires (61%). Par ailleurs, comme pour les autres métaux lourds, les procédés de la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux, le traitement des déchets et la combustion constituent à des degrés divers les principaux émetteurs. L'industrie manufacturière (y compris le traitement des déchets) contribue pour un tiers aux rejets. La variabilité des émissions au cours de la décennie 90 est faible. Cette tendance laisse penser qu'elles resteront à ce niveau en l'absence de mesures nouvelles."

Les sous-secteurs prépondérants en 2000 soit environ 95 % des émissions totales sont:

- 1 - Ferroviaire 61 %
- 2 - Métallurgie des métaux non ferreux 14 %
- 3 - Sidérurgie et 1ère transformation des métaux ferreux 8.2 %
- 4 - Traitement des déchets 7.6 %
- 5 - Résidentiel 2.0 %
- 6 - Production d'électricité 2.0 %

Les concentrations de cuivre mesurées à l'émission de véhicules automobiles sont généralement compris entre 0.001–0.003 mg/mile pour les véhicules à essence et entre 0.005 et 0.039 mg/mile pour les diesel. (Cadle et al. 1999)

### Niveaux ambiants

En Corée, des études réalisées de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon, font état de concentrations s'échelonnant de 10 à 100 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 40 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle également, rapporte des valeurs comprises entre 0.5 et 5000 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 60 ng.m<sup>-3</sup> [2]. Selon les auteurs, se sont typiquement les niveaux rencontrés en zones industrielle.

Des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures par d'autres auteurs sont mentionnées ci-après:

- Sites industriel urbain et sub-urbain, de 6 à 130 ng.m<sup>-3</sup>  
(moyenne de 43 ng.m<sup>-3</sup>)
- Site urbain sans sources de pollution, de 7 à 365 ng.m<sup>-3</sup>
- Site rural, deux concentrations d'indiquées, 6 et 27 ng.m<sup>-3</sup>

Des mesures réalisées au Danemark [3] font état des concentrations sur un site urbain et un site non pollué (site de fond) sensiblement constantes entre 1982 et 1999 (20 ng/m<sup>-3</sup>: site urbain et 2 ng/m<sup>-3</sup> site de fond).

### Toxicité

En tant qu'élément constituant de nombreuses enzymes, le cuivre est un oligo-élément essentiel. Les intoxications se produisent essentiellement par inhalation de poussières et de vapeurs de Cu. Les intoxications par ingestion sont rares, car elles provoquent des vomissements. L'inhalation de poussières et de vapeurs de Cu provoque un refoulement sanguin dans les membranes nasales et les muqueuses, et peut entraîner une perforation de la cloison nasale.

## 2.8 ETAIN (SN)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7440-31-5

L'étain est un métal peu dur et très malléable. Sa résistance aux agents atmosphériques le fait employer comme revêtement anticorrosion pour le fer et le cuivre (étamage). Ainsi, la moitié de la production mondiale d'étain sert à étamer l'acier doux pour obtenir le fer-

blanc, dont les usages sont multiples (boîtes de conserve, etc.). Cette opération a lieu dans un bain électrolytique de SnCl<sub>2</sub> (chlorure stanneux) ou de SnSO<sub>4</sub>. Dans le cas es boîtes de conserves, un vernis étamé est appliqué. On notera toutefois que l'Aluminium a largement spplanté l'étain qui n'est plus utilisé que très ponctuellement. La grande malléabilité de l'étain permet de réaliser des feuilles minces (papier d'étain) qui servaient au conditionnement de certaines denrées alimentaires (chocolat, fromage).

Les alliages d'étain sont très nombreux et connus depuis très longtemps. On peut les classer en quatre groupes :

- les bronzes: alliages de cuivre et d'étain (jusqu'à 25 %)
- les alliages antifrictions avec 60 à 90 % d'étain, de l'antimoine (de 5 à 15 %), du cuivre (de 5 à 10 %) et du plomb (jusqu'à 15 %).
- les alliages destinés à la fabrication d'ustensiles domestiques contiennent, en plus de l'étain, en général de l'antimoine (de 15 à 20 %), qui les rend plus durs.
- Les matériaux de soudures sont constitués par des alliages de métaux à bas point de fusion (étain et plomb en général). Les alliages très fusibles contiennent du bismuth, du cadmium et de l'indium, en plus de l'étain et du plomb.

Les composés d'étain trouvent des utilisations multiples: les chlorures et le dioxyde d'étain servent à émailler la céramique, les organo-étains sont utilisés dans la synthèse organique ; les carboxylates d'étain servent de stabilisateurs dans la fabrication du PVC et de catalyseurs dans la fabrication de la mousse polyuréthane. Ils sont également utilisés dans la fabrication d'agents de préservation du bois. Enfin, SnF<sub>2</sub> et KSn(OH)<sub>3</sub> entrent dans la composition des pâtes dentifrices.

### Sources de pollutions atmosphériques

Très peu de données sont disponibles quant aux sources d'étain à l'atmosphère. Des gaz, des poussières et des fumées peuvent être émis par les procédés de fonte et de raffinage du métal, par les industries utilisant l'étain et de part l'utilisation des combustibles fossiles.

Nriagu and Pacyna (1988) ont estimé qu'en 1983 à l'échelle mondiale, entre 1 500 et 11 000 tonnes d'étain ont été rejetées dans l'atmosphère par la combustion d'essence et d'huiles, l'incinération et la production de nickel et de cuivre.(ATSDR)

Bertine et Goldberg (1971) ont signalé que l'étain était présent dans le charbon et le pétrole aux concentrations moyennes respectives de 2 et 0,01 mg/kg.

### Niveaux ambiants

La présence d'étain dans l'air ambiant est rarement recherchée. Parmi les études, les mesures font état de concentrations généralement inférieures à 0,01 µg/m<sup>3</sup>, excepté à proximité de quelques sources industrielles.

En effet, des concentrations de 10 à 640 µg.m<sup>-3</sup> ont été mesurées à l'émission de fours électriques de certaines usines au Japon en 1972. À une distance de 700 mètres, les concentrations atmosphériques s'échelonnaient toujours de 3,8 à 4,4 µg.m<sup>-3</sup> (agence de l'environnement, Japon, 1971).

Bogen (1973) rapporte que les niveaux atmosphériques ambiants en étain dans la région d'Heidelberg de la République Fédérale d'Allemagne entre avril et mai 1971 étaient compris entre 0,1 et 0,2 µg.m<sup>-3</sup>.

Des mesures réalisées au Danemark [3] font état des concentrations sur un site urbain et un site non pollué ( site de fond) moyennées sur deux époques différentes :

Entre 1982 et 1986,	sur site urbain	2.4 ng.m <sup>-3</sup>
	sur site de fond	1.4 ng.m <sup>-3</sup>
Entre 1995 et 1999,	sur site urbain	1.4 ng.m <sup>-3</sup>
	sur site de fond	0.7 ng.m <sup>-3</sup>

## Toxicité

### Composés inorganiques

#### Toxicité chronique

La seule information disponible sur l'exposition par inhalation concerne la pneumoconiose provoquée par l'inhalation de l'oxyde d'étain (IV). Hlebnikova (1957) a réalisé, sur plusieurs années, une enquête auprès d'ouvriers exposés aux aérosols formés pendant la fonte de l'étain, composés principalement d'oxyde. La concentration en poussière totale dans l'air des locaux se situait entre 3 et 70 mg.m<sup>-3</sup>. Les ouvriers ont développé une pneumoconiose après 6 à 8 ans de travail.

### Composés organiques

#### Toxicité aiguë

Différents auteurs font état d'irritations cutanées, oculaires et des muqueuses respiratoires en cas d'inhalation de produits à base d'organo-étain (notamment des fongicides). Certains cas de malaise, de faiblesse générale parfois accompagnés de vomissement et maux de tête sont également signalés. En cas de contact direct, apparaissent de façon retardée (de 8 à 24 heures après), des lésions cutanées de type irritations mais aussi parfois des brûlures.

#### Toxicité chronique

Aucun effet chronique n'a été signalé.(INRS)

## 2.9 MANGANESE (MN)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7439-96-5

C'est un métal gris-blanc dont les propriétés chimiques ressemblent à celles du fer, hormis qu'il soit plus dur et beaucoup plus cassant. On le trouve dans de nombreux types de minerais, tels que les oxydes, les silicates et les carbonates.

Le manganèse est principalement utilisé dans la fabrication d'alliages avec le fer, l'acier (le ferromanganèse), mais aussi avec des métaux non ferreux tels que le cuivre, l'aluminium, le magnésium et le nickel. Allié à ces métaux, il améliore considérablement leurs caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion.

Les composés de manganèse ont une grande variété d'utilisations. Du dioxyde de manganèse est généralement employé dans la production de batteries (piles sèches), d'allumettes, de feux d'artifice, de porcelaine et de verre, et comme produit de base pour la production d'autres composés. Le chlorure de manganèse est, par exemple, utilisé dans l'alimentation des animaux pour fournir les minéraux essentiels et comme catalyseur dans la chloration de composés organiques. Le sulfate de manganèse est utilisé principalement en tant qu'engrais et comme supplément d'alimentation pour le bétail. Il entre également dans la fabrication de vernis, de céramiques et de fongicides. Le permanganate de potassium, par son pouvoir oxydant, est employé comme désinfectant, blanchissant et conservateur pour les fleurs et les fruits frais.

Enfin, le manganèse organique MMT (méthylcyclopentadiényl de manganèse tricarbonyle) est un additif de carburant développé dans les années 50 pour augmenter l'indice d'octane de l'essence et pour améliorer ainsi les propriétés antidétonantes du carburant. Il peut également être employé comme additif de fioul et inhibiteur de fumée.

### Sources de pollutions atmosphériques

Tout comme la plupart des métaux, le manganèse est principalement émis dans l'atmosphère par les activités métallurgiques que ce soit au niveau de l'extraction des minerais, de leur raffinage ou lors de la fonte ou de la fabrication d'alliages. Le manganèse étant présent à l'état de traces dans les combustibles (charbon, pétrole, essence...sans additifs), leur utilisation constitue également une source d'émission, tout comme l'incinération des déchets selon la nature de ces derniers.

Les transports routiers peuvent y représenter une source prépondérante.

Le Canada est le seul pays au monde à utiliser presque exclusivement le MMT (depuis 10 ans à grande échelle) en tant qu'additifs au manganèse dans l'essence. Les mesures réalisées par le département de médecine du travail de l'Université de Montréal (à la fin des années 1990) ont détecté les concentrations les plus élevées à proximité de l'autoroute 15, à Montréal, certaines allant jusqu'à  $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ . (Magazine Québec Science - Février 2000)

Rq: après combustion, le manganèse se répand dans l'air ambiant principalement sous forme de phosphates, de sulfates et d'oxydes.

### Niveaux ambiants

Les niveaux moyens annuels pour le manganèse dans les zones isolées s'étendent de  $0,01$  à  $0,03 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ , alors que dans des secteurs urbains et ruraux sans pollution significative au manganèse, les moyennes annuelles s'échelonnent de  $0,01$ - $0,07 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ . Avec une source de pollution locale (à proximité de fonderies par exemple), ce niveau peut atteindre une moyenne annuelle de  $0,2$ - $0,3 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  et en présence d'industries (ferro- et silico-manganèse), plus de  $0,5 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ . (ATSDR)

Des mesures réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de  $8$  à  $140 \text{ ng.m}^{-3}$  avec une moyenne sur les trois années d'observation de  $50 \text{ ng.m}^{-3}$ . [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle, rapporte des valeurs comprises entre  $2$  et  $1\,500 \text{ ng.m}^{-3}$  avec une moyenne sur les trois années d'observation de  $27 \text{ ng.m}^{-3}$ .

Des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures sont mentionnées:

Sites industriels et urbains: de  $350$  à  $650 \text{ ng.m}^{-3}$

Sites industriels urbains et sub-urbains: de  $16$  à  $280 \text{ ng.m}^{-3}$  (moyenne de  $40$ )

Sites urbain non pollué, de  $4$  à  $13 \text{ ng.m}^{-3}$  et également de  $80$  à  $120 \text{ ng.m}^{-3}$

Sites ruraux, deux concentrations indiquée,  $12$  et  $33 \text{ ng.m}^{-3}$

Des mesures réalisées au Danemark [3] font état des concentrations sur un site urbain et un site non pollué ("background site") moyennées sur deux époques différentes:

Entre 1982 et 1986, sur site urbain  $21 \text{ ng.m}^{-3}$

sur site de fond  $10 \text{ ng.m}^{-3}$

Entre 1995 et 1999, sur site urbain	20 ng.m <sup>-3</sup>
sur site de fond	5 ng.m <sup>-3</sup>

### **Toxicité**

Concernant la toxicité aiguë, l'inhalation de poussières ou de fumées d'oxydes de manganèse est fortement irritant pour l'ensemble de l'appareil respiratoire (de façon chronique également).

L'intoxication chronique se manifeste par étapes successives. Les symptômes sont tout d'abord plutôt vagues tels qu' anorexie, somnolence, insomnies et maux de tête. Viennent ensuite des perturbations d'élocution, des pertes d'agilité et une tension musculaire du visage accrue. L'empoisonnement chronique établi se caractérise par des perturbations psychomotrices proches de celles rencontrées concernant la maladie de Parkinson et des symptômes neurologiques (apathie, irritabilité, hallucinations, rires et pleurs non contrôlés).

L'OMS avance une valeur recommandée pour l'exposition de la population générale de 0.15 µg/m<sup>3</sup> en moyenne annuelle.

## **2.10 MERCURE (Hg)**

### **Description / Utilisation**

N° CAS: 7439-97-6

L'écorce terrestre contient en moyenne environ 0,02 ppm de cet élément. Le cinabre (HgS) est le minéral mercuriel le plus largement répandu et exploité. Connu depuis l'antiquité en tant que pigment, le sulfure de mercure est encore employé comme tel pour certains plastiques, le papier et la cire.

Outre cette utilisation, le mercure possède trois grands domaines d'applications industrielles:

Dans l'industrie électrique en tant que constituant de piles, de lampes, de contacteurs et de tubes fluorescents...

Dans l'industrie chimique comme cathode liquide dans les cellules d'électrolyse du chlorure de sodium (production de soude et de chlore)

Dans la fabrication d'instruments de mesure et de laboratoire (baromètre, thermomètre, densimètre, pompe à vide...)

### **Sources de pollutions atmosphériques**

Les émissions naturelles (par exemple volcanisme ou évaporation de la croûte terrestre et des océans) représentent 70 à 80% du total des émissions de mercure, les sources anthropiques environ 20 à 30% (industrie de traitement du mercure et des minerais ou combustion d'huile fossile).

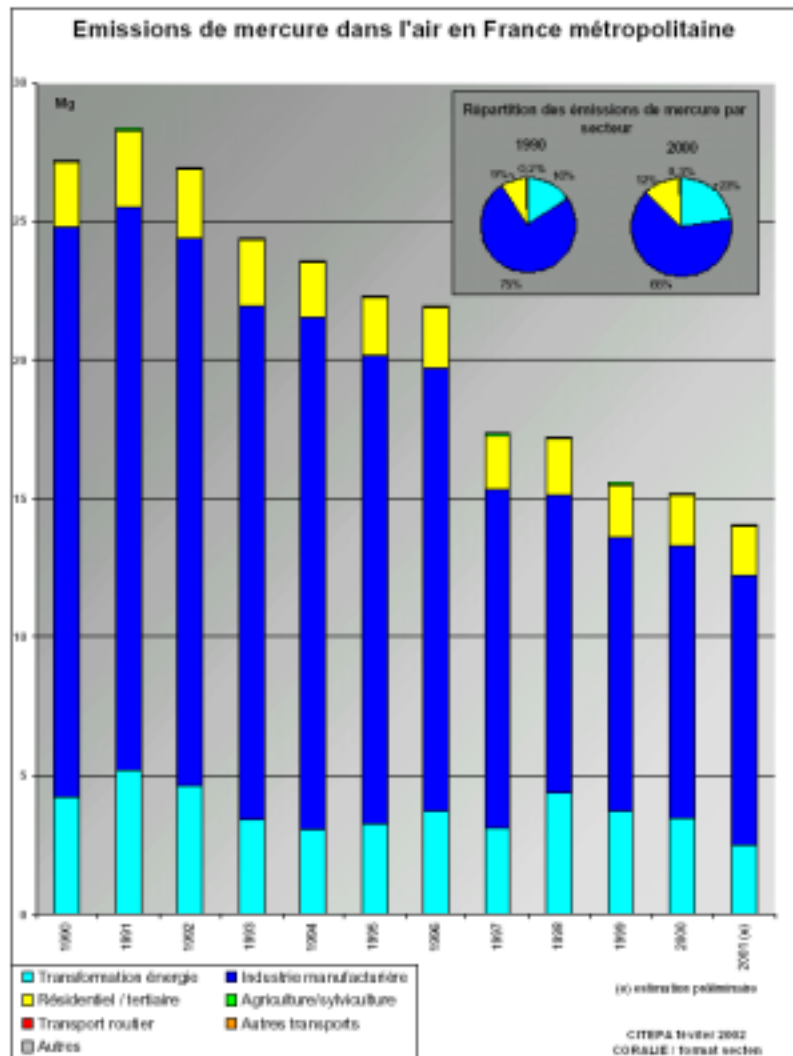
D'après le CITEPA, en France, les émissions de mercure décroissent de manière importante (voir figure ci-après) depuis 1991 pour atteindre environ 15 t en 2000 soit une baisse de 44% qui est attribuée principalement à l'amélioration des performances de l'incinération des déchets mais aussi sans doute à des actions préventives en amont telles que la limitation ou l'interdiction d'emploi de ce métal dans les piles et les thermomètres médicaux, le tri sélectif, etc. Les autres émetteurs identifiés sont les installations de

combustion (traces de mercure dans les combustibles minéraux solides) et certains procédés de la métallurgie des non-ferreux.

Les sous-secteurs prépondérants en 2000 soit environ 95 % des émissions totales sont :

- 1 - Traitement des déchets 22 %
- 2 - Chimie 21 %
- 3 - Production d'électricité 19 %
- 4 - Métallurgie des métaux non ferreux 15 %
- 5 - Résidentiel 12 %
- 6 - Minéraux non métalliques, matériaux de construction 5 %
- 7 - Chauffage urbain 2 %

On estime que le mercure émis en incinération a pour origine les piles et accumulateurs (90 à 93%), les papiers et les cartons (2 à 4%), les plastiques (1 à 2%), les ferrailles (1%) et les matières organiques (2%) (MATE).





Le mercure élémentaire et les composés organiques du mercure sont volatils. Les composés inorganiques le sont très peu. Dans l'atmosphère, la plus grande partie du mercure est sous forme élémentaire (>95%). Le diméthylmercure qui lui aussi est volatil, serait rapidement dégradé en Hg<sub>0</sub> dans l'atmosphère (son temps de résidence n'est que de quelques jours voire de quelques semaines). Hg<sub>0</sub> persiste dans l'atmosphère pendant des temps très longs (durée de vie entre 2 mois et 3 ans).

### Niveaux ambiants

En 1990, en Suède, les concentrations atmosphériques s'échelonnaient de 2–6 ng.m<sup>-3</sup> pour la phase gazeuse et de 0.01–0.1 ng.m<sup>-3</sup> pour la fraction particulaire. Des niveaux plus élevés (10–15 µg.m<sup>-3</sup>) ont été détectés à proximité de sources d'émissions comme des carrières d'exploitation de mercure, des raffineries ou des champs agricoles traités par des fongicides au mercure. (Brosset and Lord 1991)

Lindberg et al. (1994) ont mesurés des concentrations de 2 à 6 ng.m<sup>-3</sup> dans la phase vapeur et de 0.002 à 6 ng.m<sup>-3</sup> dans la phase particulaire à Walker Branch Watershed, (Tennessee), d'aout 1991 à avril 1992.

Dans la région des Grands Lacs et du Vermont, les concentrations étaient comprises entre 1 et 86 pg/m<sup>3</sup> tandis qu'en zones urbaines et industrielles entre 15–1,200 pg/m<sup>3</sup> (Keeler et al., 1995)

Selon l'OMS, les niveaux atmosphériques du mercure sont de l'ordre 2–4 ng/m<sup>3</sup> sur site non influencé par l'industrie, et d'environ 10 ng/m<sup>3</sup> sur site urbain .

### Toxicité

Chez l'homme, le mercure diffuse très rapidement à travers la paroi alvéolaire des poumons sous sa forme élémentaire ou sous forme de méthylmercure. Par inhalation de vapeurs, l'intoxication aiguë se traduit par une irritation des voies respiratoires, une encéphalopathie parfois grave (coma, convulsions), des troubles digestifs, une stomatite et une atteinte tubulaire rénale. Au plan chronique, l'hydrargyrisme professionnel dû à une exposition prolongée à des vapeurs de mercure et/ou à des poussières de dérivés mercuriels se manifeste par une encéphalopathie, des tremblements, des troubles du comportement, et une atteinte neurologique (MATE).

L'IARC a classé les composés minéraux de mercure G3 soit "l'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme" et les composés de méthylmercure dans le groupe 2B, "l'agent est peut-être cancérogène pour l'homme".

Selon l'OMS, les niveaux ambiants du mercure sont de l'ordre de 5-10 ng/m<sup>3</sup>. L'exposition à ce niveau de concentration ne présenterait pas d'effet direct sur la santé. Par ailleurs, le Hg(0) n'est ni mutagène ni cancérigène et le niveau de méthyl-mercure ambiant est inférieur de 2 à 3 ordres de grandeur à l'apport alimentaire et peut donc être considéré comme insignifiant. Sur ces bases, l'OMS propose une valeur recommandée de 1µg/m<sup>3</sup> pour le mercure inorganique.

On notera que le projet de directive-fille européenne traitant du mercure proposait une valeur limite de 50 ng/m<sup>3</sup> en moyenne annuelle. L'adoption de cette valeur a été reportée dans l'attente de plus amples connaissances sur le comportement du mercure dans l'atmosphère et des résultats du GT « mercure ».

## 2.11 NICKEL (Ni)

### Description / Utilisation

Numéro du CAS: 7440-02-0.

Le nickel est un métal lourd, blanc argenté, malléable et ductile.

Il est utilisé pour la fabrication d'aciers inoxydables et d'autres aciers spéciaux résistants à la corrosion et à la chaleur. En alliage avec des métaux non ferreux (aluminium, cuivre, chrome...), il sert à la production de pièces de monnaie, d'ustensiles de cuisine et d'outils.

Egalement : Noyaux magnétiques (aimants)

Batteries nickel cadmium

Citons également l'utilisation de composés du Ni :

- Nickel tétracarbonyle ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ): liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de nickel pur;
- Monoxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ): utilisée pour la coloration des verres et pour la fabrication de catalyseurs au Ni (hydrogénation des huiles et de graisses, désulfuration de produits pétroliers, polymérisation ou décomposition d'hydrocarbures).
- Dichlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2$ ) utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au Ni et pour le revêtement électrolytique des métaux (nickelage)

### Sources de pollutions atmosphériques

En France, en 2000, on estime que 215 tonnes de Ni ont été émises vers l'atmosphère. Ces émissions proviennent essentiellement de la présence de ce métal à l'état de traces dans le brut et dans le fioul lourd.

Les sous-secteurs prépondérants en 2000 soit environ 95 % des émissions totales sont:

- 1 - Raffinage du pétrole 28 %
- 2 - Production d'électricité 13 %
- 3 - Sidérurgie et 1ère transformation des métaux ferreux 10 %
- 4 - Chauffage urbain 9.2 %
- 5 - Chimie 9.1 %
- 6 - Agro-alimentaire 8.8 %
- 7 - Minéraux non métalliques., matériaux de construction 5.6 %
- 8 - Papier, carton 2.7 %
- 9 - Tertiaire, commercial et institutionnel 2.5 %
- 10 - Métallurgie des métaux non ferreux 1.8 %
- 11 - Construction 1.8 %
- 12 - Résidentiel 1.7 %

Rq: Les principaux composés de Ni rencontrés dans l'atmosphère sont les sulfates de Ni, les oxydes complexes de Ni, le monoxyde de Ni et, dans de moindres proportions, des poussières de nickel métallique.

## Niveaux ambiants

De 1977 à 1982 aux Etats-Unis, les concentrations de Ni mesurées en ville ou à la campagne se situaient entre 7 et 12 ng.m<sup>-3</sup>.<sup>1</sup>

Des mesures plus récentes réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 5 à 100 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 40 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle, rapporte des valeurs comprises entre 0.1 et 60 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 5 ng.m<sup>-3</sup>. Les auteurs soulignent le fait que ces niveaux sont inférieurs à ceux rencontrés habituellement dans les secteurs pollués et des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures par d'autres auteurs sont mentionnées:

Sites industriels et urbains: de 70 à 95 ng.m<sup>-3</sup>

Sites industriels urbains et sub-urbains: de 4 à 140 ng.m<sup>-3</sup> (moyenne de 33)

Sites urbain non pollué, de 3 à 50 ng.m<sup>-3</sup> et également de 7 à 100 ng.m<sup>-3</sup>

Sites ruraux, deux concentrations indiquée, 3 et 9 ng.m<sup>-3</sup>

Des mesures réalisées au Danemark [3] font état des concentrations sur un site urbain et un site non pollué ("background site") moyennées sur deux époques différentes:

Entre 1982 et 1986,	sur site urbain	7.6 ng.m <sup>-3</sup>
	sur site de fond	3.6 ng.m <sup>-3</sup>
Entre 1995 et 1999,	sur site urbain	2.7 ng.m <sup>-3</sup>
	sur site de fond	1.2 ng.m <sup>-3</sup>

## Toxicité

Le métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques du moins en ce qui concerne la toxicité aiguë. Ils peuvent entraîner des troubles cutanés chez les personnes qui les manipulent régulièrement.

En revanche, certains composés organiques sont extrêmement toxiques (par exemple le nickel tétracarbonyle) et possèdent un fort potentiel allergène et mutagène.

Le métal est classé G2B par l'IARC et d'une manière générale, les composés du nickel (organiques et inorganiques) sont classés G1 (cancérigène).

Pour l'OMS, les concentrations constituant la base de réflexion pour fixer d'une valeur-guide sont :

25 ng/m<sup>3</sup> entraîne un excès de mortalité de 1/100 000

2.5 ng/m<sup>3</sup> entraîne un excès de mortalité de 1/1000 000

La directive-fille européenne concernant les métaux lourds a récemment fixé la valeur limite annuelle du nickel dans l'air ambiant à 20 ng/m<sup>3</sup> (particules PM10).

---

<sup>1</sup> ATSDR

## 2.12 PLOMB (PB)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7439-92-1

L'écorce terrestre renferme environ 0,002% de plomb.

En 1987, environ 60% du plomb produit étaient utilisés pour la fabrication d'accumulateurs (ULLMANN, 1990). Parmi les autres utilisations, il y a lieu de citer la fabrication de tuyauteries, d'alliages, de câbles, de colorants. L'utilisation du plomb dans les agents antidétonants (plomb tétraméthyle ou tétraéthyle) est maintenant interdite. En moyenne, 25 - 40% de la consommation mondiale de plomb sont satisfaits par recyclage de ferraille et de déchets de plomb (MERIAN, 1984).

Egalement : Recouvrement de toit  
 Protection contre les radiations  
 Matière d'apport de soudure  
 Explosifs dans les munitions  
 Feux d'artifices  
 Verre cristal  
 Pigments  
 Conservation du bois  
 Désinfectants

### Sources de pollutions atmosphériques

En France, d'après le CITEPA, « les émissions de plomb ont été longtemps dominées par le transport automobile du fait de la présence de plomb dans l'essence : en 1990 la part du trafic routier dans les émissions totales était encore de 93 %. L'introduction de carburants sans plomb, préalable indispensable à celle des pots catalytiques sur les véhicules à essence, provoque un délaissement progressif de l'essence plombée. En 1999, dernière année où le transport routier domine encore, ce secteur ne représente plus que 72%. Le transport routier ne représente plus que 4% des émissions totales en 2000. On notera qu'en dehors du transport routier, les principales sources sont constituées de l'incinération des déchets, de la métallurgie des métaux ferreux et non-ferreux et de quelques autres procédés industriels. L'arrêt de la vente de carburant plombé à compter du 1er janvier 2000 fait chuter spectaculairement le niveau des émissions. Dans les prochaines années, les émissions devraient se stabiliser au niveau de 2000 (<250 T) qui se situe environ 95% au-dessous de celui de 1990 (4250 T). »

Les sous-secteurs prépondérants en 2000 soit environ 95 % des émissions totales sont :

- 1 - Métallurgie des métaux non ferreux 32 %
- 2 - Minéraux non métalliques., matériaux de construction 23 %
- 3 - Traitement des déchets 15 %
- 4 - Sidérurgie et 1ère transformation. des métaux ferreux 15 %
- 5 - Biens d'équipement et matériaux de transport 9 %
- 6 - Voitures particulières essence non catalysée 3 %

Les composés inorganiques du plomb ne sont pas volatils.

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions extrêmement oxydantes, rarement rencontrées dans l'environnement. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire (Bodek et al., 1988 ; Kabata-Pendias, 1992). Les principales formes du plomb dans l'air sont des carbonates, des oxycarbonates, des oxydes et des sulfates, qui sont sous forme particulaire.

### Niveaux ambiants

Des mesures réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 42 à 600 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 250 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle, rapporte des valeurs comprises entre 2 et 1 000 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 60 ng.m<sup>-3</sup>. Les auteurs soulignent le fait que ces niveaux sont inférieurs à ceux rencontrés habituellement dans les secteurs pollués et des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures par d'autres auteurs sont mentionnées:

Sites industriels et urbains: de 400 à 770 ng.m<sup>-3</sup>

Sites industriels urbains et sub-urbains: de 75 à 4 000 ng.m<sup>-3</sup> (moyenne de 775)

Sites urbain non pollué, de 700 à 1 250 ng.m<sup>-3</sup> et également de 52 à 110 ng.m<sup>-3</sup>

Sites ruraux, deux concentrations indiquée, 47 et 17 ng.m<sup>-3</sup>

Des mesures réalisées au Danemark [3] font état des concentrations sur un site urbain et un site non pollué moyennées sur deux époques différentes:

Entre 1982 et 1986, sur site urbain 570 ng.m<sup>-3</sup>

sur site de fond 39 ng.m<sup>-3</sup>

Entre 1995 et 1999, sur site urbain 16 ng.m<sup>-3</sup>

sur site de fond 8 ng.m<sup>-3</sup>

### Toxicité

Le plomb inhibe les différentes enzymes du métabolisme de l'hémoglobine, ce qui a pour effet de réduire le bilan d'oxygène et le volume respiratoire. Des lésions se produisent en cas d'absorption prolongée de moins de 1 mg/jour. Les symptômes de l'intoxication chronique sont des dépôts de plomb sur la gencive au niveau de la racine des dents ("liséré de Burton"), des coliques et convulsions. Des signes d'apathie, d'irritabilité, d'insomnie et, dans certains cas, des troubles du comportement chez l'enfant indiquent une lésion du système nerveux. Le plomb traverse la barrière placentaire et s'accumule dans le fœtus.

L'IARC a classé le plomb et ses dérivés inorganiques G2B soit "l'agent est peut-être cancérigène pour l'homme" et ses composés organiques G3, "l'agent est inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme".

La Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 a fixé la valeur limite annuelle du plomb dans l'air ambiant pour la protection de la santé humaine : 0,5 µg/m<sup>3</sup> pour une année civile

## 2.13 SELENIUM (SE)

### Description / Utilisation

CAS 7782-49-2

Le sélénium et ses composés ont diverses applications.

Dans l'industrie électrique et électronique, ils sont utilisés pour la fabrication de cellules photoélectriques, de redresseurs de courant et de fenêtre d'émetteurs laser (sélénium élémentaire, séléniure de cadmium et hexafluorure de sélénium). En métallurgie, le métal sert à la production d'alliages résistants à la corrosion et facilement usinables. Dans les industries du verre, de la céramique, des peintures et des vernis, certains composés sont utilisés comme pigments (sélénite d'ammonium et sodium). Le sélénium est également employé comme additif alimentaire pour les volailles et le bétail (sulfure de sélénium), dans des formulations de pesticides et en tant qu'accélérateur et agent de vulcanisation dans la production de caoutchouc. Enfin, certains composés sont additionnés aux huiles lubrifiantes (séléniure de tungstène) ou utilisé en tant que catalyseur dans l'industrie chimique (dioxyde de sélénium  $\text{SeO}_2$ ).

### Sources de pollutions atmosphériques

Le Sélénium est présent à l'état de traces dans beaucoup de minerais et les sources industrielles principales émettant du sélénium dans l'environnement incluent donc l'exploitation, la fonte, et le raffinage du cuivre, du plomb, du zinc, des phosphates, etc. La purification de ce dernier est également une source non négligeable tout comme différentes industries, de part son emploi dans la fabrication de divers produits, ainsi que l'utilisation des combustibles fossiles.

Dans les secteurs où des minerais de sulfure de cuivre ont été extraits et traité, des concentrations atmosphériques de  $0,15$  à  $6,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ont été mesurées sur les 10 kilomètres aux alentours de l'usine (Seljankina et autres, 1974). IPCS

### Niveaux ambiants

Les niveaux de sélénium dans l'air respiré par la population générale sont généralement inférieurs à  $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Zoller et Reamer (1976) ont conclu que les niveaux atmosphériques du sélénium dans la plupart des régions urbaines s'échelonne de  $0,1$  à  $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Autour des industries qui emploient le sélénium, les concentrations peuvent atteindre quelques  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'air des lieux de travail dans ces industries peut atteindre quelques  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Des mesures réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de  $0,2$  à  $3,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  avec une moyenne sur les trois années d'observation de  $1,3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . [1]

Des mesures réalisées au Danemark [3] font état des concentrations sur un site urbain et un site non pollué ("background site") moyennées entre 1982 et 1999 sensiblement équivalentes de l'ordre de  $0,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  :

### Toxicité

Le sélénium et ses composés sont des irritants respiratoires sévère après exposition par inhalation. Certains sont également des irritants cutanées. Le fonctionnement du foie, des reins et du système nerveux peut être perturbé après intoxication aiguë par voie orale.

Les cas d'intoxication chronique concernent des expositions professionnelle, principalement par inhalation. Ils associent des symptômes non spécifiques (asthénie, irritabilité, perte de poids, etc.).

IARC a classé le sélénium et ses composés dans le groupe 3 soit: l'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme.

## 2.14 THALLIUM (Tl)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7440-28-0

La croûte terrestre renferme environ 1 ppm de thallium. On le trouve dans les minerais de zinc, de cuivre, de fer et de plomb (il est d'ailleurs le plus souvent extrait lors du traitement de ces derniers).

En association avec le sélénium ou l'arsenic, le thallium sert à la fabrication de verres possédant un point de fusion très bas. L'adjonction de thallium à certains métaux augmente leur résistance à la déformation et à la corrosion. L'industrie des semi-conducteurs l'utilise dans les cellules photoélectriques et comme activateur pour les cristaux photosensibles (sulfure de thallium). Le sulfate de thallium, raticide important dans le passé, n'est pratiquement plus produit en raison de sa forte toxicité.

Enfin, en moindre quantité, le métal et ses composés est également utilisé en médecine (examen du cerveau, du myocarde), pour la soudure du verre, le remplissage de thermomètre mesurant de très basses températures, la fabrication de balises de détresses en mer (en mélange avec du mercure, il permet d'obtenir une forte lumière verte) et de pierres précieuses de fantaisie.

### Sources de pollutions atmosphériques

De part sa présence dans de nombreux minerais (cuivre, zinc, plomb et jusqu'à 1000 mg/kg dans le charbon) ou certains métaux réutilisés, le thallium peut être libéré dans l'atmosphère par les procédés métallurgiques d'extraction et de purification, les fonderies, les centrales thermiques à charbon, les briqueteries et les cimenteries.

Peu de résultats de mesure sont disponibles, mais des concentrations pouvant atteindre 700 et 2 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ont été rapportées respectivement dans les effluents de centrales thermiques à charbon et de cimenterie.

### Niveaux ambiants

Dans les secteurs non contaminés, les concentrations atmosphériques en thallium sont généralement inférieures à  $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  et dans l'eau, inférieures à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### Toxicité

Le thallium et ses composés sont hautement toxiques. Mais on connaît mal les relations dose-effet associées à l'inhalation ou à l'ingestion de thallium.

## 2.15 TELLURE (Te)

### Description / Utilisation

CAS 13494-80-9

En métallurgie, l'ajout de faibles quantités de tellure facilite l'usinage de l'acier, du cuivre et du plomb.

Dans l'industrie électrique et électronique, on utilise le tellure dans les appareils de détection infrarouge, les semi-conducteurs et dans divers alliages pour la fabrication de

résistances électriques car celui-ci favorise la conductibilité. Il entre également dans les constituants des cellules solaires. On utilise du tellure très finement divisé dans les détonateurs dont on peut faire varier le moment de l'allumage. Dans les accumulateurs, ajoutées à du plomb, de petites quantités de tellure confèrent au métal une protection adéquate contre l'effet de corrosion de l'acide et augmentent également la dureté. Pour la vulcanisation du caoutchouc, on utilise du diéthylthiocarbamate de tellure  $\{Te[S_2CN(C_2H_5O)_2]_4\}$  comme catalyseur et pour augmenter la chaleur, on ajoute du dioxyde de tellure. En médecine, ce dernier est à la base de médicaments préconisés dans le traitement des inflammations de la peau. Enfin, certains composés du tellure entrent dans la formulations de fongicides, d'algicides et de pigments pour la céramique et le verre.

### **Toxicité**

Les symptômes d'une intoxication aiguë sont les suivants : bouche sèche, goût métallique; somnolence, anorexie, nausée, absence de transpiration. Les fumées contenant du tellure sous forme d'aérosols irrite les yeux et le système respiratoire. Certains composés peuvent causer des effets sur le foie et le système nerveux central. Des effets sur la reproduction et sur la qualité des globules rouges ont également été remarqués sur les animaux. (NIOSH)

## **2.16 TITANE (Ti)**

### **Description / Utilisation**

N° CAS: 7440-32-6

Le titane métallique élémentaire ou sous forme d'alliages est particulièrement apprécié pour sa grande résistance à la corrosion, aux chocs et à l'effort mécanique. Par conséquent, il est employé dans l'industrie militaire, l'aéronautique et l'aérospatiale pour la fabrication de pièces maîtresses, en médecine pour les prothèses et les broches et dans divers autres secteurs lorsqu'un matériau très résistant est requis (rails de chemins de fer, construction navale, cuves pour liquides agressifs, instruments chirurgicaux, formule 1, club de golf...).

Les composés de titane ont diverses utilisations. Le principal, l'oxyde de titane, est utilisé comme pigments (blanc de titane) dans les peintures, le papier, les liquides correcteurs, l'émail, les aliments (E171), le caoutchouc, le verre et les matières synthétiques. Il compose certains éléments des cellules solaires.

Les chlorures de titane sont utilisés comme catalyseur lors de la polymérisation d'alcènes, pour le blanchiment des textiles et du cuir, en gravure sur verre et pour le traitement anti-reflet de matériel optique.

### **Sources de pollutions atmosphériques**

Les sources principales de contamination de l'environnement par le titane sont la combustion des combustibles fossiles et l'incinération des déchets contenant du titane. Des concentrations moyennes en titane de 500 mg/kg dans le charbon et de  $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$  dans l'huile ont été rapportées.

Aucune donnée n'a été trouvée à l'heure actuelle concernant les activités métallurgiques associées à ce métal.

Le titane semble préférentiellement se trouver sous la forme d'oxydes dans l'atmosphère.

### **Niveaux ambiants**

Les concentrations atmosphériques en titane en zone urbaine sont la plupart du temps inférieures à  $0,1 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ , bien que des niveaux excédant  $1,0 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$  aient été rapportés,



particulièrement dans des secteurs industrialisés. En zone rurale, les concentrations sont encore inférieures. Dans les locaux de travail de certaines industrie, la concentration peut atteindre plusieurs  $\text{mg.m}^{-3}$ . (IPCS)

Des mesures réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant 1 de à  $160 \text{ ng.m}^{-3}$  avec une moyenne sur les trois années d'observation de  $30 \text{ ng.m}^{-3}$ . [1]

### **Toxicité**

Le classement du titane n'est pas cohérent suivant les sources consultées. D'après l'IPCS, "les effets toxiques du dioxyde de titane ont été largement étudiés. Ces études concluent qu'il s'agit d'un produit inerte qui n'est pas absorbé par l'organisme et qui n'exerce aucun effet toxique spécifique". Cependant le NIOSH et l'OSHA ont classé les oxydes de titane comme composés potentiellement cancérigènes.

Pour l'IARC, il n'existe aucune évidence concernant la cancérogénicité du dioxyde de titane chez l'homme. Ce composé a été classé dans le groupe 3.

## **2.17 VANADIUM (V)**

### **Description / Utilisation**

N° CAS: 7440-62-2

Le vanadium constitue 0,015% de l'écorce terrestre.

Les alliages de vanadium avec les métaux non ferreux (aluminium, titane, cuivre, etc) sont très répandus dans l'industrie de l'énergie atomique, la construction aéronautique et aérospatiale. Les alliages d'acier avec du vanadium sont très durs et résistants et sont, par conséquent, extrêmement bien appropriés pour la fabrication d'outillages et de pièces détachées de machines diverses lorsque ses propriétés sont requises (pistons, arbre à manivelle, ressorts ...).

En ce qui concerne la production de produits chimiques, les oxydes et les vanadates de vanadium ont des applications importantes comme catalyseurs dans la synthèse de l'acide sulfurique, l'oxydation des composés organiques, le craquage du pétrole, l'épuration de gaz d'échappement. Ces composés sont également employés pour produire du verre de différents types et couleurs, des échangeurs organiques d'ions, des composés luminescents, et des thermistances.

Le pentoxyde et les divers autres sels du vanadium sont employés dans la fabrication des émaux pour la porcelaine et la poterie, des laques et des peintures, et en tant que colorant en photographie et cinématographie. Le vanadium est également employé comme mordant en teinture et dans l'imprimerie du coton. L'hydrure de vanadium peut être employé comme modérateur de neutron dans des réacteurs atomiques.

### **Sources de pollutions atmosphériques**

Le vanadium est émis naturellement dans l'atmosphère par la formation de poussières continentales, d'aérosols marins, et par les émissions volcaniques. On pense que la contribution de ces dernières est négligeable en comparaison des deux autres sources (Zoller et autres 1973). Les émissions naturelles de vanadium sont estimées à environ 65.000 t par an, et celles liées aux activités humaines à 200.000 t par an.

Concernant les sources anthropiques, l'industrie métallurgique où le vanadium est employé pour obtenir les alliages avec l'acier est une source importante de vanadium à l'atmosphère.

Le pentoxyde de vanadium a été trouvé dans 87% des échantillons d'air prélevés à proximité de grandes usines métallurgiques, à des concentrations s'échelonnant de 0,98 à 1,49  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Dans 11% des échantillons, les concentrations ont excédé 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (Pazhynich, 1967).

Lors de la fonte des chutes d'aciers, on estime que 21 kilogrammes d'aérosols sont émis par tonne d'acier produite et que ces particules ont une concentration en vanadium de 0.02% en masse.

L'utilisation des combustibles fossiles (fuel lourd, brut) constitue l'autre source d'émission importante. Dans le charbon et les huiles brutes, la concentration naturelle de vanadium peut varier entre 1 à 1500 mg/kg (OMS, 1987). Les carburants produits aux Etats-Unis (essence, kérosène, carburant diesel, pétrole pour chauffage domestique) contiennent 0,05 mg vanadium / kg (NAS, 1974). Des concentrations à l'émission des gaz d'échappement de 0,1 - 0,2 mg/kg pour des moteurs à essence, et de 10 à 15 mg vanadium/kg pour des moteurs diesel ont été mesurées.

### Niveaux ambiants

Les concentrations de vanadium mesurées dans l'air ambiant varient considérablement entre zones isolées, rurales et urbaines. Au niveau du pôle sud, on rapporte des concentrations de 0,001 à 0,002  $\text{ng.m}^{-3}$ . Au-dessus de l'océan, aux latitudes moyennes, celles-ci sont fréquemment deux fois plus importantes (OMS 1988).

Les mesures effectuées à cinq emplacements ruraux différents dans le nord-ouest du Canada s'échelonnaient de 0.21 à 1.9  $\text{ng.m}^{-3}$  avec une moyenne de 0.72  $\text{ng.m}^{-3}$  (Zoller et autres 1973)

Aux USA, en secteur rural, les concentrations s'avèrent le plus souvent inférieures à 40  $\text{ng.m}^{-3}$  bien que des niveaux atteignant plus de 60  $\text{ng.m}^{-3}$  peuvent être rencontrés s'il existe une combustion localisée de fiouls avec un contenu élevé en vanadium. (OMS 1988).

Dans les villes, le mode de production de chaleur et d'électricité est un facteur très important. L'utilisation de grandes quantités de fioul ou de charbon entraîne des niveaux d'exposition qui peuvent être de l'ordre de 150 à 1400  $\text{ng.m}^{-3}$  (niveaux mesurés par Zoller et al. dans une ville du nord-ouest des USA avec une moyenne de 620  $\text{ng.m}^{-3}$ ). Les concentrations sont cependant, généralement, plus proche des niveaux mesurés en zone rurale.

Des mesures réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 1 à 32  $\text{ng.m}^{-3}$  avec une moyenne sur les trois années d'observation de 13  $\text{ng.m}^{-3}$ . [1]

### Toxicité

L'intoxication aiguë au pentoxyde de vanadium provoque des irritations de la peau et des muqueuses (au bout de huit heures pour une dose de 0,1  $\text{mg.m}^{-3}$ ) et constitue un poison pour le sang, le foie et les reins. Les effets de l'intoxication chronique sont les suivants: bronchite, pneumonie, anémie ainsi que lésions du foie et du système rénal (0,1-0,4  $\text{mg.m}^{-3}$  entraînent, au bout de 10 ans, des altérations des muqueuses nasales, une bronchite chronique et une coloration de la langue);.(HORN, 1989)

De façon générale, l'intoxication chronique au vanadium induit des maladies respiratoires prenant la forme de bronchites, de rhinites et de pharyngites chroniques. (Roshchin, 1968)

Les études épidémiologiques et expérimentales menées jusqu'à lors n'ont mises en évidence aucun potentiel cancérigène pour le vanadium et ses composés.

Selon l'OMS, une concentration d'exposition ambiante  $< 1\mu\text{g}/\text{m}^3$  serait sans effets sur la santé.

## 2.18 ZINC (ZN)

### Description / Utilisation

N° CAS: 7440-66-6

Oligo-élément pour l'homme, l'animal et les végétaux (2-4 g dans l'organisme humain). Il entre dans la composition de la croûte terrestre à raison de 0,0058%. Les minerais de zinc sont répandus dans le monde entier. Ils contiennent généralement d'autres métaux (p.ex. Pb, Cu, Fe, Cd). L'extraction du zinc se fait le plus souvent à partir de sulfures.

Le zinc est surtout utilisé sous forme d'alliage pour pièces de fonderie, pour la protection des surfaces (galvanisation) des tôles en fer-blanc, des fils de fer et de divers objets d'usage courant (gouttières, seaux, baignoires, tôles de toitures, etc.). Les alliages de zinc contiennent surtout de l'aluminium et du cuivre car ces métaux améliorent de façon très sensible la résistance mécanique du zinc. L'addition de magnésium (jusqu'à 0,05%) permet d'augmenter la résistance à la corrosion. Le zinc est utilisé dans différents domaines tels que construction mécanique, transports et industrie automobile. L'industrie chimique utilise des quantités importantes de poussière de zinc comme agent de réduction. Par rapport au métal, les composés du zinc ne jouent qu'un rôle secondaire, les principaux étant les suivants:

- Oxyde de zinc (pigment blanc pour matières plastiques, poterie, émail et porcelaine, charge pour caoutchoucs, pommades médicinales, matière intermédiaire pour la préparation d'autres composés de zinc);
- Sulfure de zinc (plaques luminescentes en radioscopie, peintures de couleur blanche);
- Sulfate de zinc (teinturerie, préparation de lithopones et d'agents de conservation du bois; matière de base pour la fabrication de zinc hydrolytique).

### Sources de pollutions atmosphériques

« Issues de la combustion du charbon et du fioul lourd, les émissions de zinc sont également dues à des procédés industriels appartenant à la métallurgie des ferreux et des non ferreux ainsi qu'à l'incinération des déchets (73% des émissions totales). Des progrès substantiels ont été réalisés dans le secteur de la sidérurgie depuis le début de la période d'observation (1 373 tonnes en 2000 soit-30 % depuis 1990). En l'absence de mesures nouvelles, les émissions devraient rester stables au cours des prochaines années bien que légèrement supérieures au niveau le plus bas atteint vers 1995 du fait principalement de l'intensité accrue de certaines activités ». CITEPA

Les sous-secteurs prépondérants en 2000 soit environ 95 % des émissions totales sont :

- 1 - Sidérurgie et 1ère transformation des métaux ferreux 73 %
- 2 - Traitement des déchets 15 %
- 3 - Métallurgie des métaux non ferreux 6.9 %
- 4 - Résidentiel 2.5 %

Au niveau mondial, on estime que 151000 tonnes de zinc ont été émises à l'atmosphère en 1983. Les émissions de l'industrie métallurgique non ferreuse expliquent la plus grande

fraction du zinc émise (50-70%). La production de ciment émet environ 1780-17 800 tonnes/an et l'utilisation des engrais de phosphate environ 1370-6850 tonnes/an. (Nriagu et Pacyna, 1988).

Il n'a pas été trouvé de données sur les formes chimiques atmosphériques.

### Niveaux ambiants

Des mesures réalisées en Corée de 1997 à 1999 dans le complexe industriel de la ville de Taejon font état de concentrations s'échelonnant de 25 à 5501 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 240 ng.m<sup>-3</sup>. [1]

Une étude effectuée sur la même période en Italie, à proximité d'une zone industrielle, rapporte des valeurs comprises entre 9 et 7565 ng.m<sup>-3</sup> avec une moyenne sur les trois années d'observation de 304 ng.m<sup>-3</sup> [2]. Selon les auteurs, se sont typiquement les niveaux rencontrés en zones industrielle.

Des concentrations observées sur d'autres sites de différentes natures sont mentionnées:

Sites industriels urbains et sub-urbains: de 30 à 270 ng.m<sup>-3</sup> (moyenne de 85)

Sites urbain non pollué, de 29 à 472 ng.m<sup>-3</sup>

Sites ruraux, deux concentrations indiquée, 32 et 18 ng.m<sup>-3</sup>

### Toxicité

Le zinc métal n'est pas toxique mais l'expérimentation animale et certains cas d'ingestion accidentelle ont montré que les sels solubles le sont. Dans l'industrie, l'exposition aux aérosols ou fumées de sels de zinc, particulièrement de chlorure de zinc, est à l'origine d'une irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales. En outre, le chlorure de zinc, caustique, peut causer des ulcérations cutanées. La toxicité du phosphore de zinc doit également être soulignée. Néanmoins, l'affection la plus fréquemment observée est due à l'inhalation de fumées d'oxyde de zinc, responsable de la "fièvre des fondeurs", qui peut notamment survenir après découpage au chalumeau de tôles galvanisées dans une atmosphère confinée. Les symptômes sont les suivants: accès fébrile, douleurs, fatigue, frissons, transpiration abondante. L'intoxication aiguë peut être causée par des aliments aigres ayant séjourné trop longtemps dans des récipients en zinc. MATE

Aucun effet chronique n'a été observé chez les travailleurs exposés aux vapeur de zinc ou de composés. Concernant leur pouvoir cancérigène, très peu d'études épidémiologiques sont disponibles. Aucun lien entre exposition et accroissement du risque de cancer n'a pu être établi. Parmi des rats, des souris et des cobayes, exposés à un mélange de fumées d'oxyde de zinc et d'hexachloroéthane, seules les souris femelles présentent une augmentation de tumeurs (carcinomes alvéolaires) à la concentration de 123 mg.m<sup>-3</sup>, 1 h / j, 5 j / sem, pendant 18 mois.

## 2.19 REFERENCES

[1]: Ki-Hyun Kim et al. Environmental Pollution 118 (2002) p 41-51 "Metals in airborne particulate matter from the first industrial complex area of Taejon city, Korea"

Rq: Le site d'échantillonnage est décrit par les auteurs comme le plus contaminé de la ville. Il comprend plus d'une centaines de petites et moyennes industries de toutes sortes; métallurgie, fabrication de plastiques, de produits chimiques et de cosmétiques.

[2]: Maria Ragosta et al. Atmospheric environment 36 (2002) p 3071-3087 "Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP, in an industrial background area of southern Italy"

Rq: le site industriel en question comprend de nombreuses petites et moyennes entreprises dont les activités principales sont la fabrication de matériel de construction, de véhicules agricoles et industriels, de rail de chemins de fer. D'autres activités métallurgiques (non précisées) ainsi que qu'une cimenterie sont également présent.

[3]: Kare Kemp Elsevier NIMB (2002) p.227-232 "Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere"

[4]: Nickel: elements in the aquatic environment. I. Biotic and abiotic systems, Schriftenreihe Des Vereins Fur Wasser-, Boden-Und Lufthygiene, Volume 73, 1987, Pages 1-316 Atri, F R

WHO (World Health Organization) Regional Publications, European Series, No. 91 "Air quality guidelines", 2nd edition, 2000.

➤ CITEPA: Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.  
Etudes documentaires n°142 Chapitre II "Connaissance des émissions de polluants atmosphériques" Avril 2002

➤ ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (toxicological profiles)  
▲ [www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html](http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html)

➤ IPCS: International Programme on Chemical Safety  
IPCS INCHEM Environmental Health Criteria (EHC) monographs  
▲ [www.inchem.org/pages/ehc.html](http://www.inchem.org/pages/ehc.html)

- Online NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards
  - ▶ [www.cdc.gov/niosh/npg/npgdname.html](http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgdname.html)
  
- INRS Fiches toxicologiques
  - ▶ [www.inrs.fr/indexnosdoss.html](http://www.inrs.fr/indexnosdoss.html)
  
- Service du répertoire toxicologique de la CSST (Commission de la santé et de la sécurité du travail).
  - ▶ [www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp](http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp)
  
- Manuel sur l'environnement, Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement, Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (© Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, Eschborn 1995)
  - ▶ [www.gtz.de/uvp/publika/French/Begin3.htm](http://www.gtz.de/uvp/publika/French/Begin3.htm)
  
- Ministère de l'écologie et du développement durable
  - ▶ [www.environnement.gouv.fr](http://www.environnement.gouv.fr)
  
- Fiches toxicologiques INERIS
  - ▶ [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

## 2.20 BILAN DES CONCENTRATIONS AMBIANTES DES METAUX LOURDS

Le tableau ci-dessous regroupe les données collectées dans la bibliographie précédente. Pour chaque élément sont indiqués les concentrations observées selon la typologie des sites ainsi que les pays concernés quand ils sont précisés.

Concentrations ambiantes en ng/m <sup>3</sup>			
Métaux lourds	Site rural	Site urbain	Site industriel
<b>Antimoine</b>	0.6 – 7 (USA) 0.00045 – 1.19 (USA)	0.5 – 171 (USA) 1.1 – 3 (USA) 0 – 12 (USA)	5.2 – 1210 (USA) 40 (moyenne sur 6 mois) (GB) 0.31 – 39 (Japon)
<b>Arsenic</b>	0.02 – 4 (USA)	3 – 200 (USA)	Jusqu'à 2500 (USA) 0.33 – 20.5 (Japon)
<b>Cadmium</b>	1 – 5 (IPCS)	5 – 15 (IPCS)	15 – 50 (IPCS) 0.26 – 8.56 (Japon) 0.4 – 18 (Italie) 3 – 45 et 15 - 54 ( ?)
<b>Chrome</b>	0 - 3	4 - 70	5 – 200 2.25 – 103 (Japon) 0.4 – 58 (Italie) 2 – 264 et 2 – 14 ( ?)
<b>Cobalt</b>	1 – 2 (niveau de fond)		>10 48 (USA) 0.45 – 3.85 (Japon)
<b>Cuivre</b>	6 – 27 2.8 (Danemark 1982-1986) 1.8 (Danemark 1995-1999)	7 – 365 20.8 (Danemark 1982-1986) 20.4 (Danemark 1995-1999)	9 – 103 (Japon) 0.5 – 5036 (Italie) 6 - 130
<b>Etain</b>	1.4 (Danemark 1982-1986) 0.7 (Danemark 1995-1999)	2.4 (Danemark 1982-1986) 1.4 (Danemark 1995-1999)	

<b>Concentrations ambiantes en ng/m<sup>3</sup></b>			
<b>Métaux lourds</b>	<b>Site rural</b>	<b>Site urbain</b>	<b>Site industriel</b>
<b>Manganèse</b>	12 – 33 ( ?) 10.3 (Danemark 1982-1986) 5.4 (Danemark 1995-1999)	4 – 13 ( ?) 80 – 120 ( ?) 20.7 (Danemark 1982-1986) 19.8 (Danemark 1995-1999)	7.9 – 141 (Japon) 2 – 1469 (Italie) 354 – 652 ( ?) 16 – 282 ( ?)
<b>Mercure</b>	3 – 6 (Suède) 0.001 – 0.086 (Canada)	10 (OMS) 0.015 – 1.2 (Canada)	-
<b>Nickel</b>	3.6 (Danemark 1982-1986) 1.2 (Danemark 1995-1999) 3 – 9 ( ?)	7.6 (Danemark 1982-1986) 2.7 (Danemark 1995-1999) 3 – 50 et 7 – 100 ( ?)	4.7 – 97.8 (Japon) 0.1 – 58 (Italie) 4 – 140 ( ?) 71 – 95 ( ?)
<b>Plomb</b>	38.9 (Danemark 1982-1986) 7.6 (Danemark 1995-1999) 47 ( ?) 17 ( ?)	572 (Danemark 1982-1986) 15.7 (Danemark 1995-1999) 700 – 1250 ( ?) 52 – 110 ( ?)	41.7 – 593 (Japon) 2 – 1006 (Italie) 75 – 4000 ( ?) 405 – 770 ( ?)
<b>Selenium</b>	0.6 (Danemark 1982-1986) 0.5 (Danemark 1995-1999)	0.4 (Danemark 1982-1986) 0.7 (Danemark 1995-1999)	0.25 – 3.64 (Japon)
<b>Thallium</b>	<1	<1	-
<b>Tellure</b>	-	-	-
<b>Titane</b>	-	<100 (IPCS)	>100 (IPCS) 1 – 164 (Japon)



<b>Concentrations ambiantes en ng/m<sup>3</sup></b>			
<b>Métaux lourds</b>	<b>Site rural</b>	<b>Site urbain</b>	<b>Site industriel</b>
<b>Vanadium</b>	0.001 – 0.002 (Pôle Sud, OMS) 0.21 – 1.9 (Canada) >60 (prox. Centrale fuel)	-	0.94 – 32.4 (Japon) 150 – 1400 (centrales thermiques)
<b>Zinc</b>	32 ( ?) 18 ( ?)	29 – 472 ( ?)	26.1 – 551 (Japon) 9 – 7565 (Italie) 30 – 270 ( ?)

### **3. CAMPAGNES DE MESURES**

Les campagnes de mesures décrites ci-après ont été programmées à la demande des AASQAs pour lesquelles elles ont fourni, pour la plupart, une première série de mesures sur des sites qui étaient répertoriés et faisaient l'objet d'interrogation.

#### **Introduction**

On rappellera que les campagnes 2001 comprenaient des mesures de mercure gazeux en continu obtenues à l'aide de l'analyseur TEKRAN, et des prélèvements de métaux lourds effectués par l'intermédiaire d'un Digitel DA80. Ces prélèvements concernaient les métaux suivants : l'étain, le plomb, l'antimoine, le cadmium, le tellure, la thallium, le sélénium, le mercure (particulaire), le manganèse, le nickel, le vanadium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le zinc et l'arsenic. Ces éléments font partie des métaux réglementés à l'émission. Les prélèvements ont été effectués au débit de 30 m<sup>3</sup>/h en moyenne, à l'aide d'une tête PM10, pour des périodes de 24 h et une durée d'une quinzaine de jours ou d'une semaine. La première partie des campagnes a été effectuée avec un seul préleveur muni de filtres de diamètre 150 mm en Gore-Tex dont les spécifications donnent une capacité de rétention de 99.9 % au débit de 30 m<sup>3</sup>/h, la seconde à l'aide de deux préleveurs placés sur le même site et équipés, l'un de filtres en Gore-Tex, l'autre de filtres en microfibre de quartz. Le but de ces mesures en parallèle était de comparer le comportement de ces différentes natures de filtres, ainsi que leur traitement spécifique de minéralisation, vis à vis des particules, et permettre ainsi une préconisation de la nature de filtre et de la méthode de minéralisation les mieux adaptées aux métaux considérés.

Les deux campagnes 2002, ont permis de poursuivre cette réflexion et ont été réalisées à l'aide de deux préleveurs Digitel.

L'objectif global est de mettre en évidence la présence de certains métaux actuellement non réglementés dans l'air ambiant qui pourraient nécessiter un suivi à court terme.

## Traitement analytique des filtres

Une fois les prélèvements réalisés, par série de quinze, les filtres sont récupérés et stockés individuellement en boîte de pétri avant d'être placés sous hotte à flux laminaire durant 48 h afin de stabiliser leur taux d'humidité avant pesée.

L'étape de minéralisation des filtres varie suivant les campagnes de mesures selon les difficultés rencontrées. Lors de la campagne de Cherbourg, les minéralisations des filtres en Gore-Tex ont été effectuées au micro-onde ouvert sous eau régale additionnée d'eau oxygénée après avoir découpé le filtre en morceaux. Le filtre n'est pas totalement détruit par le traitement et le résidu doit être retiré de la solution obtenue. L'analyse a été réalisée par ICP-MS ou ICP optique suivant le niveau de concentration de l'élément considéré.

Les filtres en quartz ont été traités suivant une procédure similaire, la solution de minéralisation étant cette fois à base de HF afin de dissoudre totalement le filtre. L'analyse par ICP-MS nécessite une dilution préalable de la solution étant donnée la charge de la matrice.

En raison des risques liés à la manipulation d'HF, les trois autres campagnes ont repris uniquement la procédure sous eau régale et eau oxygénée mais en utilisant cette fois un micro-onde fermé. La minéralisation s'effectue sous pression et à température plus élevée, et se veut donc plus performante vis-à-vis de métaux réputés difficiles à attaquer (par ex. Cr).

### 3.1 CHERBOURG - SITE SEMI-INDUSTRIEL

Cette campagne s'est déroulée en fin d'année 2001, courant novembre, et comprenait des mesures de mercure et de métaux lourds dans l'environnement des activités métallurgiques de la base de la Marine nationale. Les appareils étaient répartis sur deux sites distincts mais voisins. La figure 1 illustre l'implantation des deux Digitel équipés l'un de filtres en Gore-Tex, l'autre de filtres en microfibrilles de quartz.

La figure 2 présente les résultats de mesure du mercure au cours des deux semaines de campagne. On notera une interruption dans la courbe liée à un dysfonctionnement du système d'acquisition des données. Le niveau de concentration est relativement constant et plutôt propre à un site rural. La moyenne des mesures se situe entre 1 et 2 ng/m<sup>3</sup> et ne traduit pas la présence d'une activité industrielle proche et émettrice de mercure. On notera toutefois quelques pics très ponctuels, n'excédant pas 5 ng/m<sup>3</sup>, ce qui suppose la présence d'émetteurs assez distants ou peu intenses. Les variations de température jour/nuit ne peuvent en effet expliquer de telles variations, relativement fortes pour certaines.



Figure 1

Mesure du mercure gazeux - site de Cherbourg (site semi-industriel)

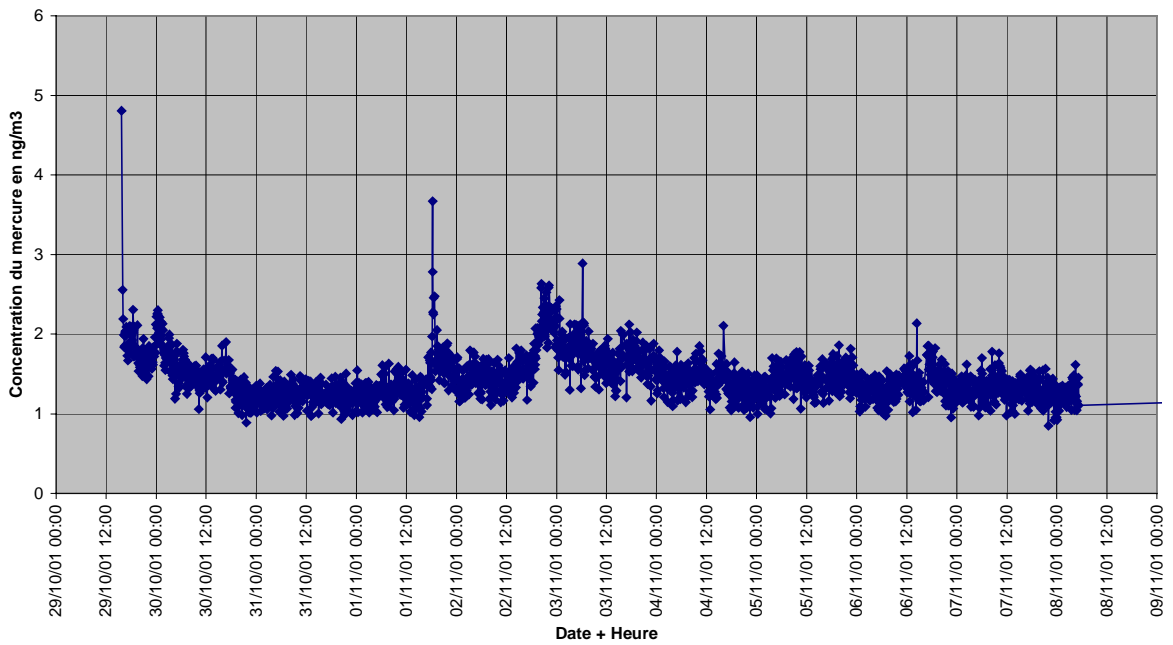


Figure 2

Les deux tableaux ci-dessous regroupent les résultats des mesures quotidiennes de métaux collectés sur les deux natures de filtres, ainsi que leur moyenne sur la durée de la campagne. La teneur moyenne en particules est comparable à celle d'un site de fond urbain. La présence d'ateliers métallurgiques ne semble donc pas être perceptible sur la durée de cette campagne, sauf peut être pour les journées du 30/10 et 2/11 pour lesquels les  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sont dépassés.

On notera quelques similitudes telles que la non-détection de thallium, de tellure, de mercure particulaire et de cobalt.

Les ordres de grandeur des métaux détectés sont respectés dans les deux cas.

On peut aussi noter quelques divergences. Ainsi le selenium n'est détecté que sur le Gore-tex, et de nombreux métaux sont plus fréquemment détectés sur ce type de filtre (arsenic, antimoine,...). On peut raisonnablement supposer que ceci est lié à la qualité des blancs donnés par chaque type de filtre, le Gore-tex étant bien meilleur au quartz sur ce plan, mais aussi au fait que la solution obtenue lors du traitement par HF (filtre quartz) est très chargée et peut soit nécessiter une dilution pour l'analyse ICP, soit masquer certains éléments (interférence).

Le constat inverse peut être fait pour le chrome. Dans ce cas le traitement HF en est vraisemblablement l'explication, soit de par son attaque plus « dure », soit par la mise en solution de silicates non dissous par le traitement sans HF.

La figure 3 présente la comparaison de la masse globale de particules collectées. Elle permet de visualiser la différence d'efficacité des deux filtres vis à vis des particules PM10. On notera que les profils sont équivalents mais aussi que le quartz a une efficacité systématiquement supérieure au Gore-tex.

Les figures 4 et 5 illustrent les résultats issus des différents traitements analytiques pour les éléments titane et vanadium. Les autres éléments recherchés sont présentés en annexe 1

QUARTZ		Concentration des métaux en ng/m <sup>3</sup>																
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Ti	Ti	Hg
30/10/01	35,46	11,46	4,49	7,12	2,32	ND	ND	0,46	10,37	37,16	1,70	11,61	ND	ND	ND	ND	37,16	ND
31/10/01	23,30	2,76	1,07	1,99	0,31	ND	ND	ND	8,74	10,73	ND	3,07	ND	ND	ND	ND	5,67	ND
01/11/01	23,93	3,64	0,91	1,82	1,06	ND	ND	0,76	10,15	16,66	ND	6,06	3,33	ND	ND	ND	3,64	ND
02/11/01	32,31	7,40	4,08	6,15	3,32	ND	ND	0,75	19,17	33,22	2,11	15,10	4,38	ND	ND	ND	7,55	ND
03/11/01	26,60	5,78	3,65	7,75	0,76	ND	ND	0,91	13,22	42,55	1,22	21,28	2,13	ND	ND	ND	4,86	ND
04/11/01	19,36	2,44	2,59	4,12	0,30	ND	ND	0,91	7,17	19,82	ND	11,13	ND	ND	ND	ND	3,81	ND
05/11/01	22,05	3,22	1,68	3,06	0,77	ND	ND	1,07	10,26	22,97	3,06	14,09	1,38	ND	ND	ND	5,51	ND
06/11/01	18,35	2,78	1,54	2,93	0,77	ND	ND	ND	6,63	10,79	ND	3,55	ND	ND	ND	ND	9,25	ND
07/11/01	15,74	1,54	1,08	1,70	0,15	ND	ND	0,77	4,78	3,70	1,23	1,70	ND	ND	ND	ND	3,86	ND
08/11/01	19,65	2,61	1,38	1,38	0,77	ND	ND	0,46	5,68	7,67	ND	3,38	ND	ND	ND	1,69	4,76	ND
09/11/01	19,84	3,03	2,88	6,21	0,15	ND	ND	0,45	5,45	15,15	5,91	5,60	1,97	ND	ND	ND	6,06	ND
10/11/01	19,80	3,48	5,29	10,13	1,06	ND	ND	1,21	13,15	19,65	1,51	9,67	1,06	ND	ND	ND	4,84	ND
11/11/01	18,73	2,89	2,28	4,26	ND	ND	ND	0,46	4,42	12,18	ND	13,25	ND	ND	ND	1,07	5,64	ND
12/11/01	20,38	7,05	2,52	3,52	1,01	ND	ND	ND	11,83	30,20	ND	9,31	ND	ND	ND	ND	15,10	ND
<b>MOYENNE</b>	<b>22,64</b>	<b>4,29</b>	<b>2,63</b>	<b>4,68</b>	<b>0,96</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>0,76</b>	<b>9,36</b>	<b>20,18</b>	<b>2,39</b>	<b>9,20</b>	<b>2,37</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>1,38</b>	<b>8,41</b>	<b>ND</b>

GORETEX moyen		Concentration des métaux en ng/m <sup>3</sup>																
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Ti	Ti	Hg
30/10/01	32,04	7,41	1,13	5,86	0,76	ND	0,23	0,83	7,82	39,11	0,23	7,22	0,19	ND	ND	ND	4,80	ND
31/10/01	21,39	1,82	0,61	1,93	ND	ND	0,23	0,23	7,24	8,30	0,12	0,64	0,46	ND	ND	ND	1,18	ND
01/11/01	19,57	2,09	0,60	2,05	0,82	ND	ND	0,52	9,97	12,51	0,22	4,15	2,46	ND	ND	ND	0,71	ND
02/11/01	26,22	4,67	2,86	7,20	0,30	ND	ND	0,90	17,14	23,92	0,23	9,30	1,13	0,08	ND	ND	1,09	ND
03/11/01	22,46	4,16	3,27	7,85	0,03	ND	ND	1,19	12,31	35,51	0,30	18,70	0,97	0,15	ND	ND	1,08	ND
04/11/01	14,56	0,83	1,21	4,06	ND	ND	ND	1,29	6,64	14,98	0,15	7,55	0,53	ND	ND	ND	0,72	ND
05/11/01	17,73	2,42	0,76	2,99	ND	ND	ND	1,14	9,20	16,48	0,15	10,57	0,83	ND	ND	ND	1,48	ND
06/11/01	17,40	1,80	0,68	2,81	ND	ND	0,23	0,23	5,81	7,16	0,07	0,79	0,27	ND	ND	ND	1,46	ND
07/11/01	13,11	0,60	0,53	1,77	ND	ND	0,23	0,30	4,93	3,73	0,07	0,26	0,30	ND	ND	ND	0,72	ND
08/11/01	18,19	0,83	0,61	1,02	ND	ND	0,23	0,30	5,27	8,45	0,12	1,02	0,22	ND	ND	ND	0,87	ND
09/11/01	18,48	1,92	1,33	5,88	ND	ND	0,22	3,84	3,81	12,23	0,11	1,59	0,18	ND	ND	ND	1,29	ND
10/11/01	17,29	2,51	3,55	9,57	0,03	ND	ND	0,89	12,08	16,07	0,22	7,50	0,81	ND	ND	ND	1,00	ND
11/11/01	15,34	0,89	1,27	3,83	ND	ND	ND	0,82	3,83	11,58	0,07	9,64	0,30	ND	ND	ND	1,30	ND
<b>MOYENNE</b>	<b>19,62</b>	<b>2,46</b>	<b>1,42</b>	<b>4,37</b>	<b>0,39</b>	<b>ND</b>	<b>0,23</b>	<b>0,86</b>	<b>8,16</b>	<b>16,16</b>	<b>0,16</b>	<b>6,07</b>	<b>0,67</b>	<b>0,11</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>1,36</b>	<b>ND</b>

Particules collectées sur filtres Quartz et Goretex (PM10) - Site de CHERBOURG

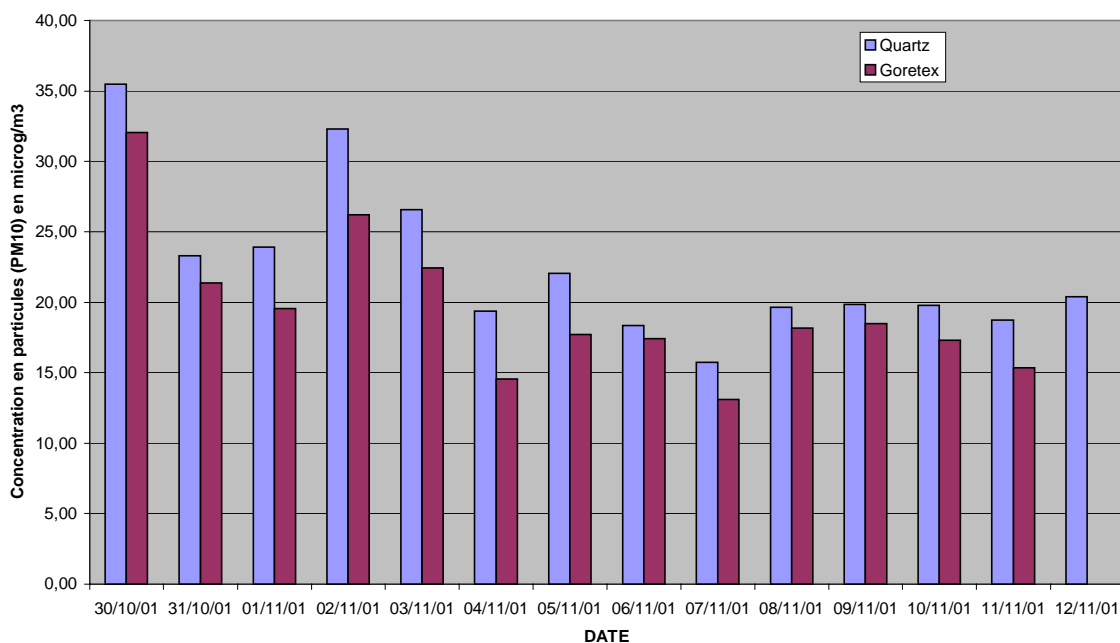


Figure 3

Comparaison des mesures - Titane

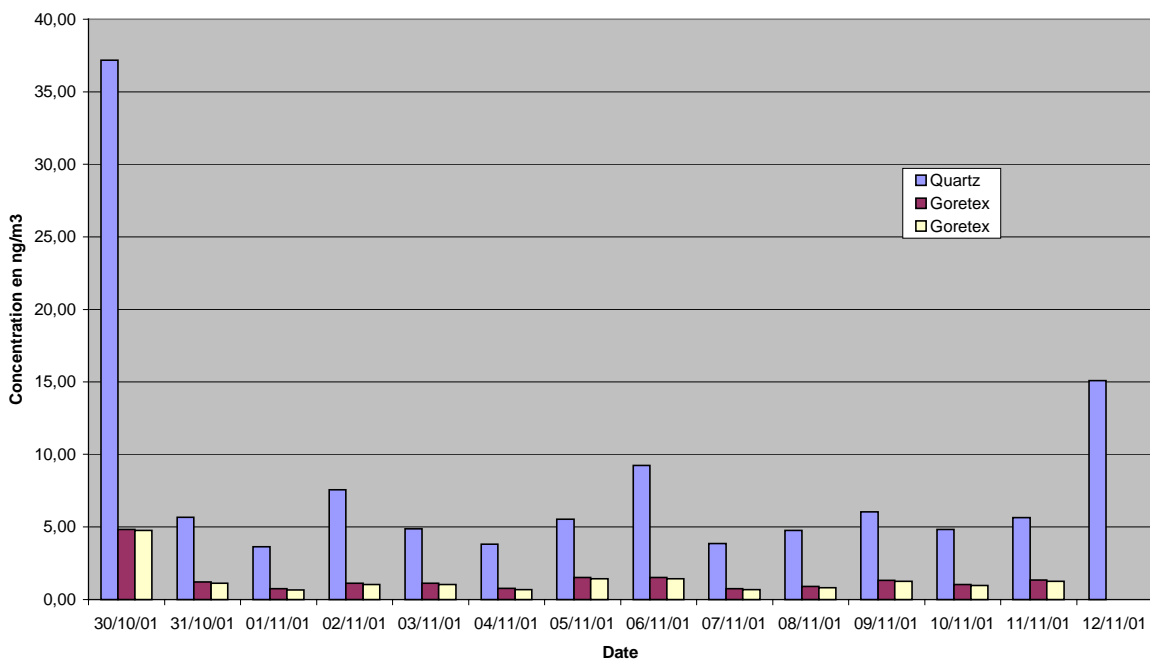


Figure 4

Comparaison des mesures - Vanadium

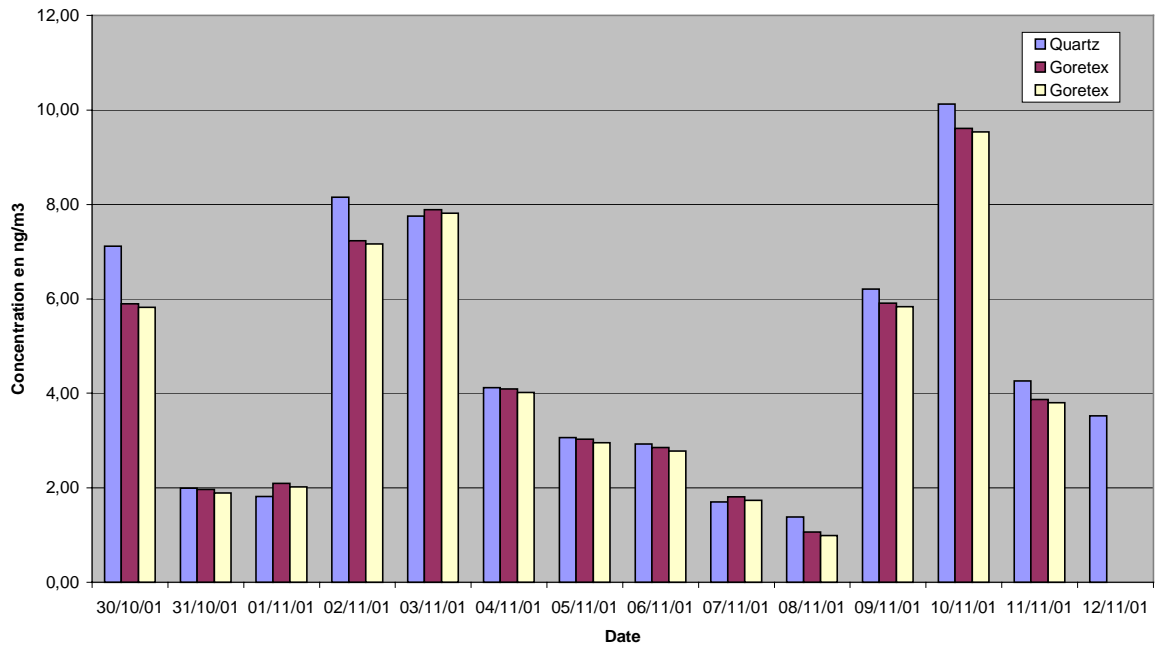


Figure 5

Les résultats du Gore-tex sont dédoublés en raison de deux valeurs de blancs notablement différentes mais qui en définitive n'ont que peu d'influence sur le résultat final.

On observe deux types de comportement, des métaux tels que le titane sont sensiblement mieux minéralisés par le HF, vraisemblablement en raison de la part importante de composés silicatés, et d'autres tels le vanadium semblent insensibles au traitement minéralisant.

La figure 6 et le tableau 1 présentent les écarts relatifs relevés  $(\text{Gore-tex} - \text{quartz})/\text{quartz}$  pour l'ensemble des éléments recherchés et simultanément détectés sur les deux filtres, ainsi que pour les particules PM10.

La courbe des particules présente un écart relativement constant sur la durée de la campagne avec une moyenne de -14% qui correspond à la différence d'efficacité des deux types de filtres.

L'ensemble des métaux présentent des écarts qui vont dans le même sens, donc négatifs, et parfois très importants, tel le titane qui affiche un écart lui aussi quasi-constant de -80%, ou le chrome (-75%). Ces écarts ne peuvent être uniquement attribués à la différence de matière collectée, et mettent en évidence l'influence du traitement minéralisant, la stabilité des écarts renforçant encore cette hypothèse.

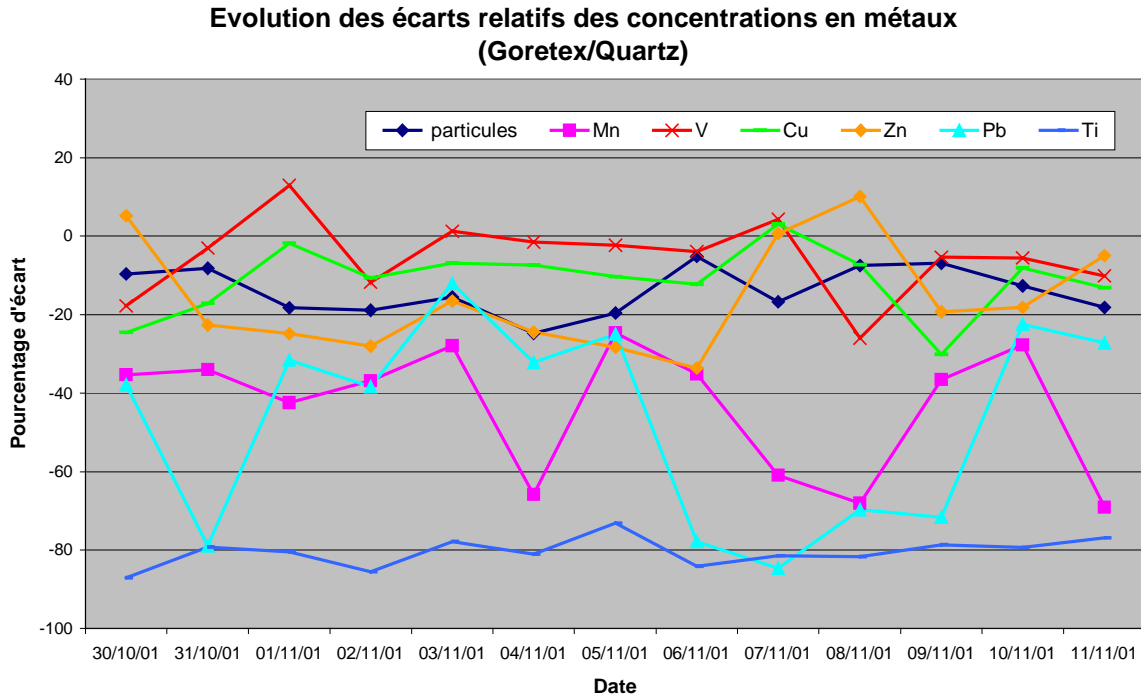
Les écarts sont minimum pour le cuivre, le vanadium et le zinc (de l'ordre de 10%).

On peut penser que le protocole de minéralisation n'est pas très adapté lorsque les écarts présentent d'importantes variations (cas du plomb ou du manganèse).

Jour du prélèvement	particules	Ecartis relatifs Goretex / Quartz																
		Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Ti	Ti	Hg
30/10/01	-9,62	-35,36	-74,75	-17,76	-67,46			78,98	-24,60	5,25	-86,69	-37,85						-87,09
31/10/01	-8,23	-34,05	-43,47	-2,98					-17,13	-22,63		-78,98						-79,26
01/11/01	-18,23	-42,47	-34,25	13,00	-22,51			-30,97	-1,75	-24,92		-31,58	-26,04					-80,48
02/11/01	-18,85	-36,86	-29,77	-11,75	-90,93			19,76	-10,61	-27,99	-89,31	-38,37	-74,19					-85,53
03/11/01	-15,55	-27,88	-10,28	1,23	-96,05			30,50	-6,91	-16,54	-75,53	-12,09	-54,56					-77,83
04/11/01	-24,81	-65,81	-53,19	-1,45				40,92	-7,41	-24,44		-32,21						-81,10
05/11/01	-19,62	-24,63	-55,03	-2,31				5,99	-10,30	-28,28	-95,10	-25,00	-39,55					-73,21
06/11/01	-5,14	-35,12	-56,21	-3,96					-12,30	-33,62		-77,79						-84,19
07/11/01	-16,73	-60,95	-51,19	4,29				-60,95	3,14	0,68	-94,33	-84,69						-81,45
08/11/01	-7,44	-68,06	-56,12	-25,95				-34,18	-7,27	10,09		-69,71						-81,69
09/11/01	-6,89	-36,57	-53,78	-5,39				745,70	-30,20	-19,25	-98,14	-71,65	-90,86					-78,65
10/11/01	-12,67	-27,73	-32,95	-5,50	-97,16			-26,66	-8,12	-18,20	-85,33	-22,46	-23,17					-79,37
11/11/01	-18,13	-69,13	-44,60	-10,09				79,24	-13,19	-4,96		-27,24						-76,88
<b>MOYENNE</b>	<b>-13,99</b>	<b>-43,43</b>	<b>-46,81</b>	<b>-6,28</b>	<b>-74,82</b>			<b>77,12</b>	<b>-11,28</b>	<b>-16,76</b>	<b>-89,20</b>	<b>-46,89</b>	<b>-61,39</b>					<b>-80,52</b>

Tableau 1





**Figure 6**

Les figures 7 – 9 et 8 -10 illustrent les profils d'évolution des concentrations mesurées, respectivement sur quartz et Gore-tex, et regroupés par niveau de concentration. Le rapprochement des courbes nous montrent que les profils sont semblables et que la hiérarchie des métaux est relativement respectée pour les deux types de filtres et ce même dans le cas des métaux les moins abondants (à l'exception du titane et de l'étain).

De l'évolution globalement similaire, on peut déduire une origine des rejets vraisemblablement unique pour l'ensemble des métaux.

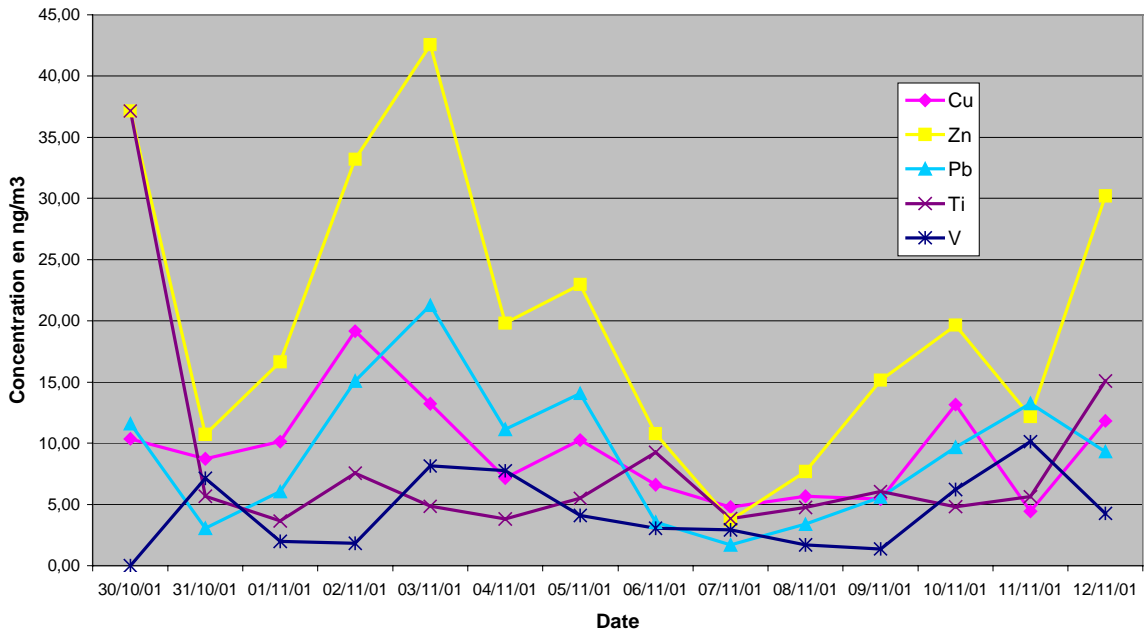
Le zinc est l'élément prépondérant dans les prélèvements. Sa concentration maximale atteint près de 40 ng/m<sup>3</sup>.

On notera que le cadmium n'a quasiment pas été détecté. Les autres métaux réglementés (As, Ni) présentent des valeurs moyennes bien inférieures aux seuils du projet de directive européenne (As : 6 ng/m<sup>3</sup>, Ni :20 ng/m<sup>3</sup>).

Dans l'ensemble, et dans les conditions de réalisation de la campagne, les concentrations moyennes observées ne permettent pas de classer ce site en « proximité industrielle » mais plutôt en site rural, si l'on s'en tient aux concentrations relevées dans la bibliographie (voir tableau « bilan des concentrations ambiantes en métaux lourds »). Seuls le vanadium et le zinc présentent un niveau qui peut être considéré comme urbain. Cette observation confirme la remarque faite plus haut concernant la teneur en particules ambiantes.

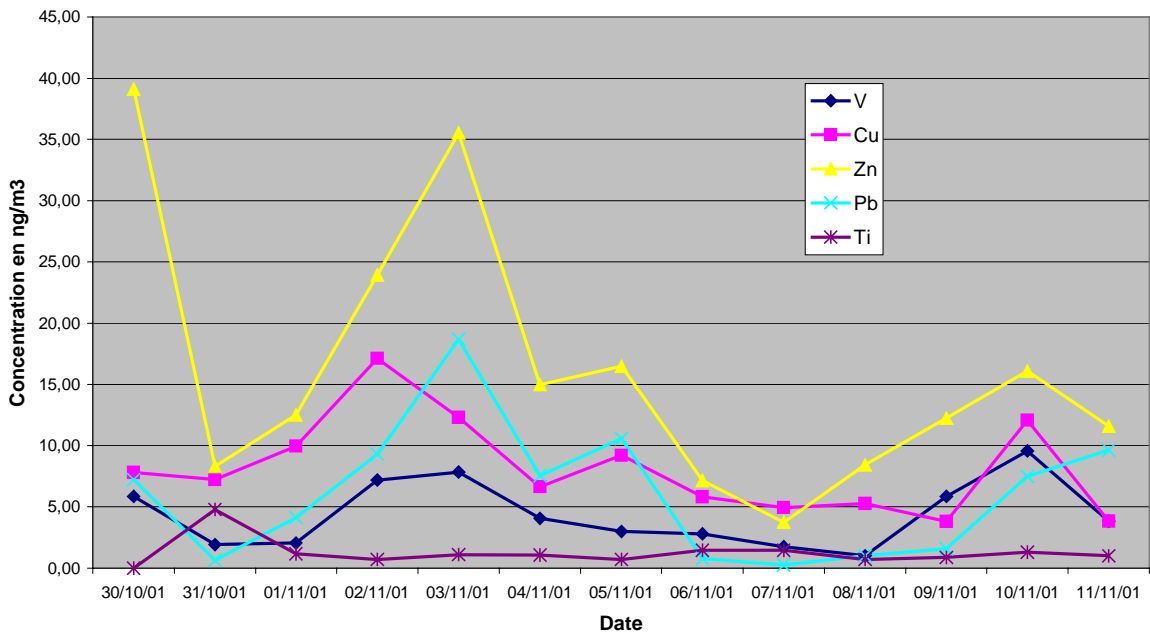
A comparer avec la figure 3 (évolution des particules), on constate que les variations de concentrations des particules ne sont pas aussi importantes dans la mesure où les particules sont majoritairement constituées de carbone, la part représentée par les métaux n'est en général que de quelques % au plus.

**Prélèvements de métaux lourds (filtre Quartz)**



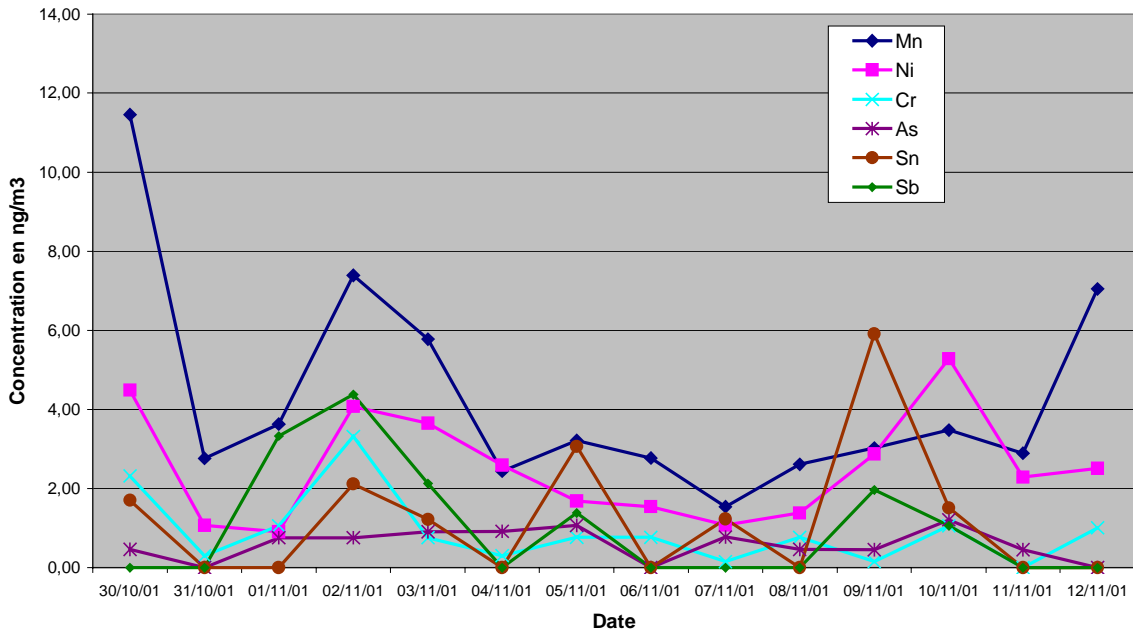
**Figure 7**

**Prélèvement de métaux lourds (Goretex)**



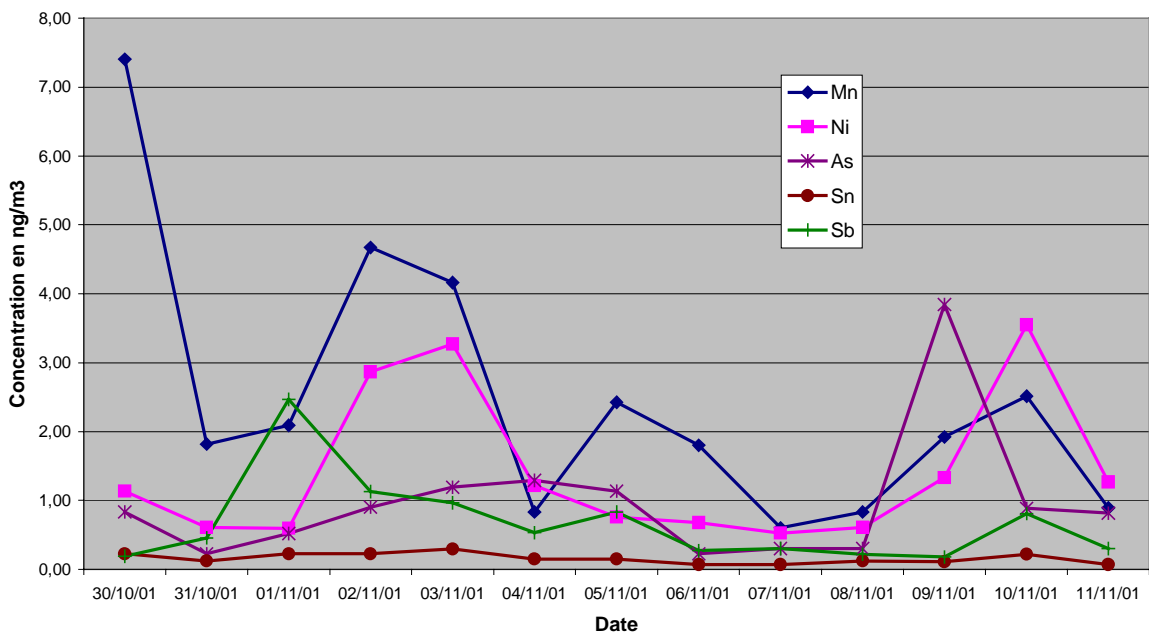
**Figure 8**

**Prélèvement de métaux lourds (filtre Quartz)**



**Figure 9**

**Prélèvements de métaux lourds (filtre Goretex)**



**Figure 10**

### 3.2 LE MANS - SITE URBAIN

Une campagne de mesures de quinze jours a été réalisée fin novembre 2001 au Mans, en centre ville, sur un site de fond urbain, en collaboration avec Air Pays de Loire. Aucune mesure de métaux n'avait été réalisée auparavant. Les investigations comprenaient des mesures de mercure en continu (analyseur Tekran) et de métaux lourds à l'aide de 2 Digitel DA80 installés sur un même site.

Compte-tenu des constatations faites lors de la campagne de Cherbourg, ces préleveurs ont été munis de filtres quartz et Gore-tex, et ont été traités de manière identique au niveau de la méthode de minéralisation, à savoir un traitement sans HF, au micro-onde fermé. Ces modifications doivent permettre de mesurer l'influence de ce traitement sur les résultats finaux. A priori, les écarts ne pourront être associés qu'à une différence de capacité de collecte des différentes natures de filtres.

Il est important de signaler que les deux méthodes (avec et sans HF) avaient fait l'objet d'une comparaison européenne sur échantillons certifiés qui avait démontré leur équivalence.

Nous avons retenu la méthode utilisant  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  dans la mesure où la matrice des filtres quartz n'est pas attaquée, ce qui évite d'avoir des solutions « chargées » lors de l'analyse par ICP. De plus, le fait que les filtres ne soient pas dissout réduit le risque de contamination des échantillons pour les métaux dont les teneurs sont particulièrement basses (blanc des filtres quartz supérieurs à ceux filtres Goretex).

On signalera que des problèmes d'explosions de « bombes » de minéralisation on été rencontrés lors du traitement de cette campagne. Le traitement des échantillons a donc été stoppé afin d'en déterminer l'origine qui pouvait être multiple à savoir, matière organique importante collectée sur les filtres de grandes tailles, matrice quartz trop importante, matrice gore-tex réactive ou encore défaut d'appareillage (micro-onde). Après enquête, il est apparu qu'un défaut de matériel était la principale cause (défaillance de la bombe « témoin » régulant les autres bombes). Pour autant, dans le but de minimiser les risques, les filtres seront désormais coupés en deux avant traitement. Seule une moitié servira à l'analyse.

Les résultats des mesures de mercure gazeux sont représentés en figure 11. Ils font apparaître quelques interruptions du signal lié à des coupures de courant intempestives. La plus grande partie de la campagne se caractérise par un signal faible attribué au bruit de fond local. Un aperçu en est présenté figure 13. On pourra noter que les variations observées ne sont pas corrélées avec les variations jour/nuit habituelles, mais qu'elles demeurent situées dans une fourchette  $1 - 3 \text{ ng/m}^3$  caractéristique d'un niveau rural. Ce niveau de fond se trouve interrompu plusieurs fois par des pics très brefs mais particulièrement intense illustrés en figures 11 et 12. La durée de ces épisodes s'étend de 30 minutes pour les plus intenses, à plusieurs heures pour les autres. Le retour au niveau de fond est tout aussi rapide. Compte-tenu de ces observations, on peut envisager l'existence d'une source de rejets ponctuels à proximité, bien qu'aucune source n'ait été mentionnée ou suspectée lors de la préparation de la campagne. On remarquera que la concentration maximale de  $200 \text{ ng/m}^3$  autorise à penser que la source à rechercher peut être importante. On signalera que de tels niveaux n'ont été observés lors de nos campagnes de mesures qu'à proximité d'activités métallurgiques ou production de chlore/soude.

Evolution des concentrations en mercure gazeux - site du Mans (urbain)

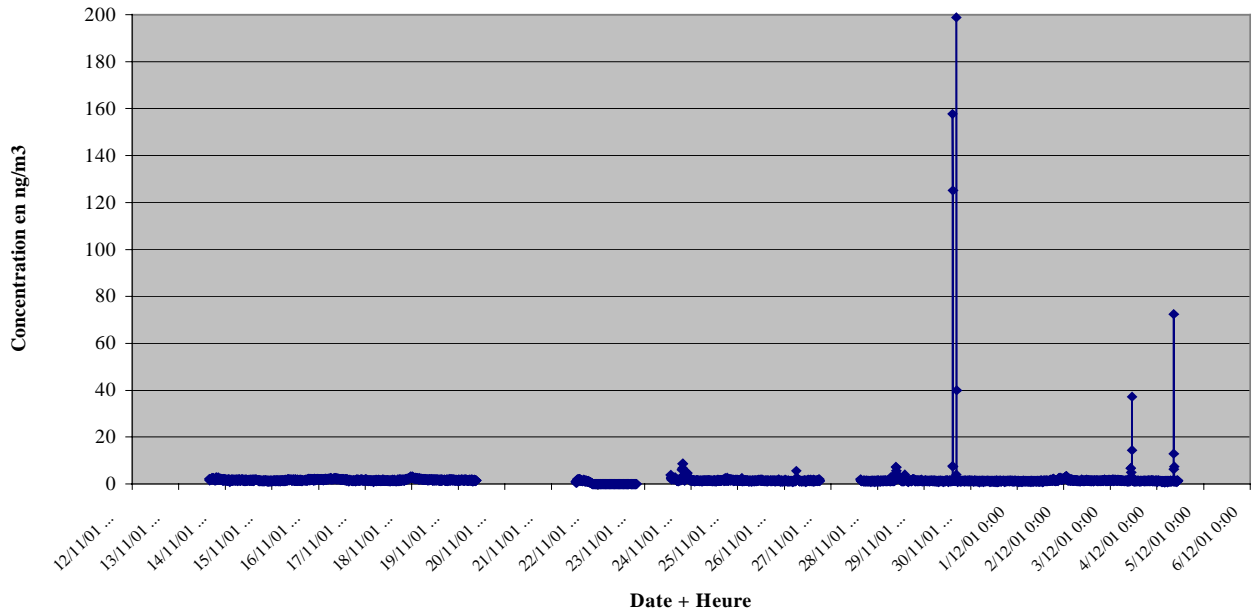


Figure 11

Evolution des concentrations en mercure - site du Mans (urbain)

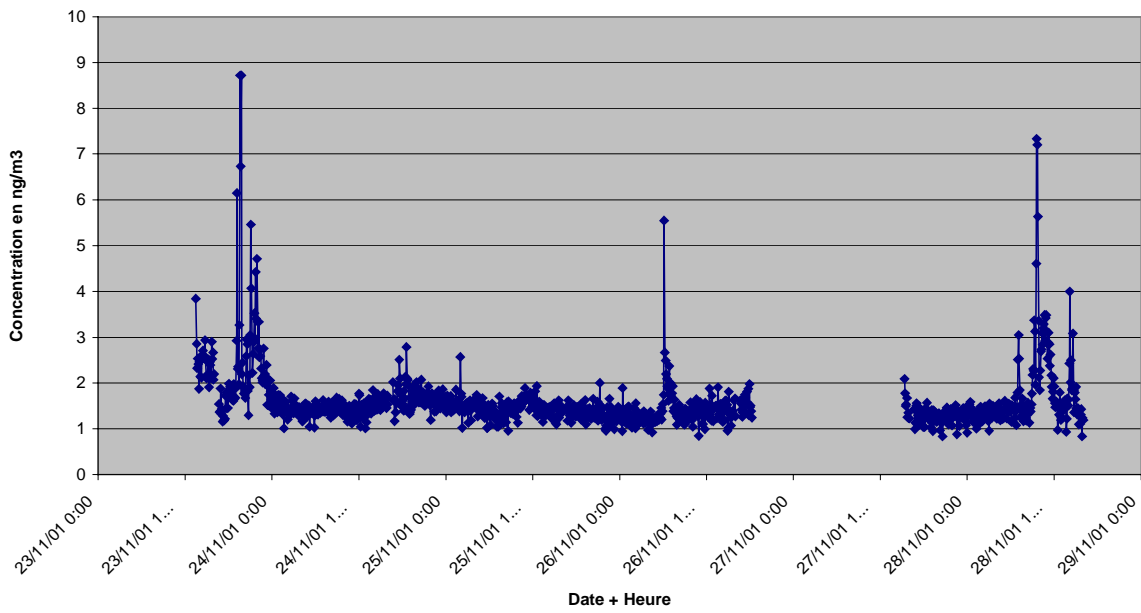
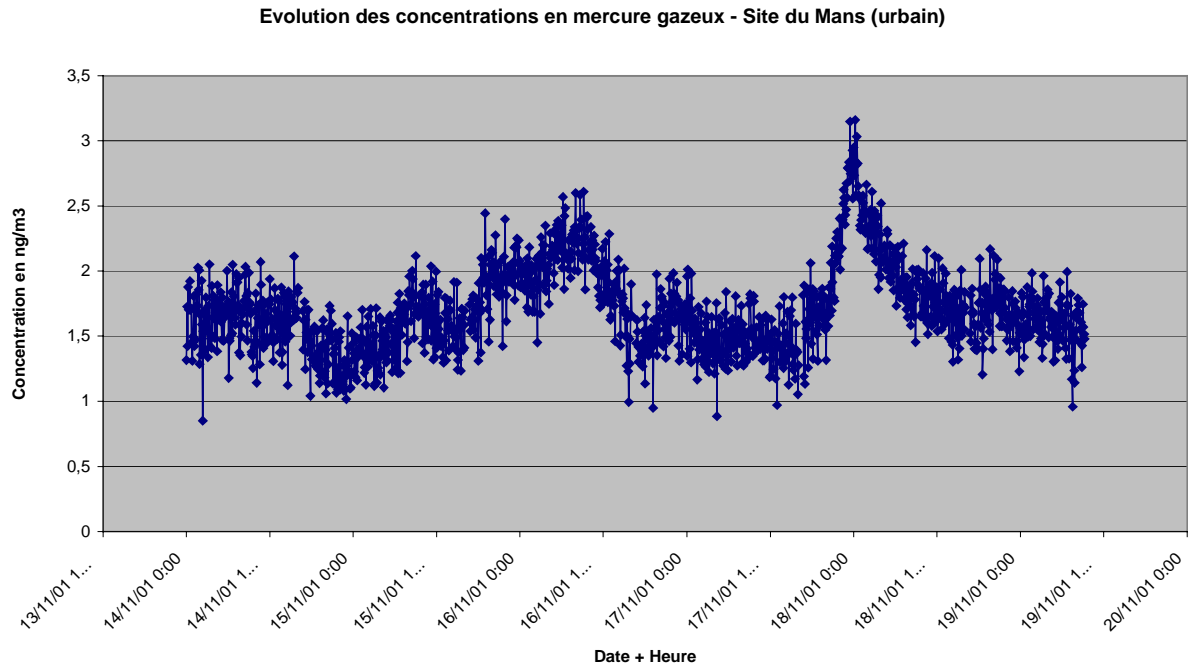


Figure 12



**Figure 13**

Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats des mesures quotidiennes de métaux lourds et de particules PM10, ainsi que les moyennes. On notera que des problèmes de pesée de filtres Gore-tex n'ont pas permis de renseigner le tableau correspondant à la colonne « particules » et donc de vérifier les constats de la campagne précédente (écart moyen de -14%).

La teneur moyenne en particule est de  $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et correspond à ce qui est généralement observé en site de proximité. Les métaux tellure, thallium et mercure particulaire ne sont pas détectés. On pourra signaler que le selenium, mesuré à des teneurs très faibles, est détecté simultanément sur les deux types de filtres. Il en est quasiment de même pour le cobalt. Le protocole analytique mis en œuvre semble donc améliorer la détection de certains métaux dans le cas du quartz en évitant sa dissolution totale dans la solution minéralisante.

Les figures 14 et 15 présentent les histogrammes comparatifs du zinc et du vanadium. Ils sont représentatifs des résultats constatés pour l'ensemble des métaux, à savoir que d'une manière générale, on observe des profils identiques et des résultats systématiquement supérieurs pour le Gore-tex. Les résultats des autres métaux sont présentés en annexe 2. On pourra noter que les profils d'évolution des concentrations en vanadium et zinc ne sont pas superposables, signe que leur origine n'est sans doute pas commune.

QUARTZ		Concentration des métaux en ng/m3																
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m3)	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Ti	Ti	Hg
14/11/01	18,97	0,91	0,08	0,30	ND	0,08	ND	ND	0,76	2,20	0,15	1,29	0,15	ND	ND	ND	0,08	ND
15/11/01	31,52	6,56	2,19	3,02	1,66	0,08	ND	0,23	4,83	37,56	0,75	10,71	0,23	0,08	ND	ND	11,92	ND
16/11/01	32,24	7,23	1,73	2,18	1,05	0,08	0,15	0,23	9,49	45,13	1,13	15,07	0,83	0,15	ND	ND	4,97	ND
17/11/01	44,08	7,35	2,01	2,27	1,05	0,09	0,17	0,44	11,46	43,29	1,40	19,50	1,05	0,26	ND	ND	3,15	ND
18/11/01	54,05	5,62	1,44	1,59	0,99	0,08	0,30	0,38	9,72	46,83	1,52	14,35	0,53	0,15	ND	ND	2,43	ND
19/11/01	49,29	5,46	1,44	1,52	1,06	0,08	0,45	0,38	7,73	43,75	1,52	11,30	0,53	0,15	ND	ND	3,03	ND
20/11/01	51,56	8,87	3,26	3,34	1,97	0,15	0,15	0,38	17,59	75,90	1,90	17,36	1,06	0,30	ND	ND	4,70	ND
21/11/01	66,66	8,03	1,97	1,89	1,36	0,08	ND	0,38	12,12	52,60	1,29	21,74	0,83	0,23	ND	ND	5,61	ND
22/11/01	53,99	16,38	1,90	2,20	1,29	0,08	ND	0,68	10,99	47,85	1,29	27,83	0,91	0,30	ND	ND	2,35	ND
23/11/01	37,21	5,34	1,60	2,13	0,91	0,08	ND	0,23	15,25	23,10	1,14	9,99	1,30	0,08	ND	ND	2,82	ND
24/11/01	40,61	1,91	0,99	1,68	0,00	ND	ND	0,38	2,98	18,09	0,46	8,02	0,23	0,15	ND	ND	1,22	ND
25/11/01	23,16	1,15	0,69	1,61	ND	ND	ND	0,15	1,38	4,68	0,23	3,60	0,15	0,08	ND	ND	0,31	ND
26/11/01	20,25	3,45	1,15	1,92	0,54	ND	ND	0,88	4,75	6,06	0,46	3,60	0,23	0,08	ND	ND	0,92	ND
27/11/01	28,81	19,36	3,13	2,29	2,82	0,08	ND	0,38	5,56	88,80	1,07	7,70	0,23	0,08	ND	ND	3,73	ND
28/11/01	29,08	7,69	2,46	4,23	1,08	0,08	ND	0,88	5,85	70,69	0,92	21,92	0,54	0,23	ND	ND	2,38	ND
<b>MOYENNE</b>	<b>38,76</b>	<b>7,02</b>	<b>1,74</b>	<b>2,16</b>	<b>1,21</b>	<b>0,08</b>	<b>0,26</b>	<b>0,31</b>	<b>8,03</b>	<b>40,46</b>	<b>1,01</b>	<b>12,93</b>	<b>0,69</b>	<b>0,17</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>3,31</b>	<b>ND</b>

GORETEX		Concentration des métaux en ng/m3																
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m3)	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Ti	Ti	Hg
14/11/01	-	3,64	1,11	1,34	2,23	0,22	ND	0,10	5,35	5,72	0,52	3,64	0,97	ND	ND	ND	4,53	ND
15/11/01	-	6,32	2,53	4,16	2,82	0,15	ND	0,30	6,91	42,20	1,56	12,93	1,34	0,15	ND	ND	7,58	ND
16/11/01	-	10,88	2,48	3,23	1,73	0,08	0,45	0,45	13,28	66,62	1,73	21,46	3,30	0,38	ND	ND	6,45	ND
17/11/01	-	7,22	1,99	2,35	1,63	0,09	0,18	0,45	8,31	37,20	0,99	16,25	1,99	0,18	ND	ND	4,52	ND
18/11/01	-	7,38	1,60	2,04	1,42	0,09	0,18	0,53	12,27	57,96	1,87	19,73	2,22	0,18	ND	ND	5,07	ND
19/11/01	-	6,32	2,01	1,58	1,58	ND	0,29	0,43	7,47	43,97	1,29	12,07	1,72	0,14	ND	ND	4,45	ND
20/11/01	-	10,37	3,91	4,50	1,66	0,20	0,20	0,39	15,85	91,39	1,86	18,59	3,13	0,29	ND	ND	6,46	ND
21/11/01	-	8,72	2,36	2,59	1,89	ND	ND	0,47	9,67	76,85	1,65	16,97	2,59	0,24	ND	ND	5,19	ND
22/11/01	-	29,63	2,81	2,81	3,51	0,14	ND	0,98	8,99	63,62	1,69	30,62	1,83	0,42	ND	ND	6,60	ND
23/11/01	-	6,03	2,03	2,49	1,73	0,08	ND	0,38	32,70	24,11	1,21	11,30	3,24	0,08	ND	ND	4,97	ND
24/11/01	-	3,12	1,45	2,67	0,61	ND	ND	0,61	4,96	21,93	0,61	12,49	1,45	0,15	ND	ND	2,36	ND
25/11/01	-	1,28	0,98	2,26	0,30	ND	ND	0,23	1,66	4,22	0,15	4,29	0,60	0,08	ND	ND	1,88	ND
26/11/01	-	3,91	1,35	2,25	0,68	ND	ND	0,15	5,63	4,21	0,38	4,21	1,13	ND	ND	ND	2,48	ND
27/11/01	-	21,45	2,26	2,78	1,73	0,08	ND	0,38	6,17	85,64	1,13	9,11	1,13	0,08	ND	ND	4,36	ND
28/11/01	-	7,84	2,26	4,53	0,68	0,08	ND	0,15	5,58	73,47	0,83	23,68	1,58	0,15	ND	ND	3,24	ND
<b>MOYENNE</b>	<b>-</b>	<b>9,07</b>	<b>2,08</b>	<b>2,77</b>	<b>1,61</b>	<b>0,12</b>	<b>0,26</b>	<b>0,40</b>	<b>9,65</b>	<b>46,61</b>	<b>1,16</b>	<b>14,49</b>	<b>1,88</b>	<b>0,19</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>4,68</b>	<b>ND</b>

Comparaison des mesures - Zinc

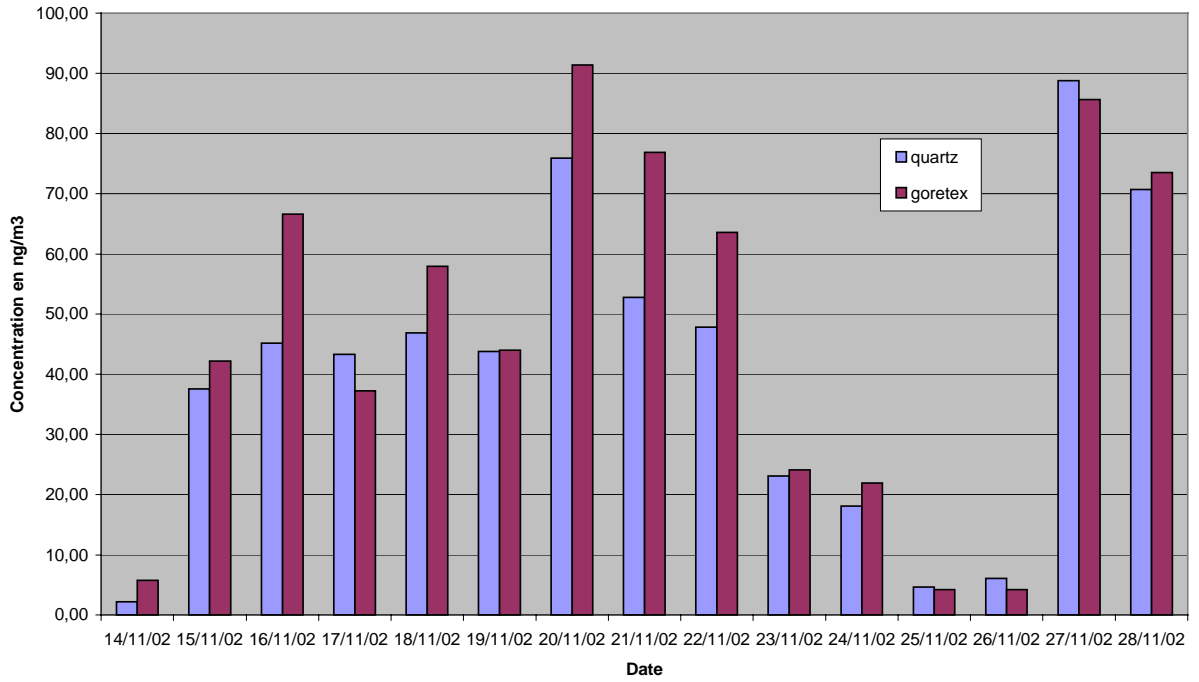


Figure 14

Comparaison des mesures - Vanadium

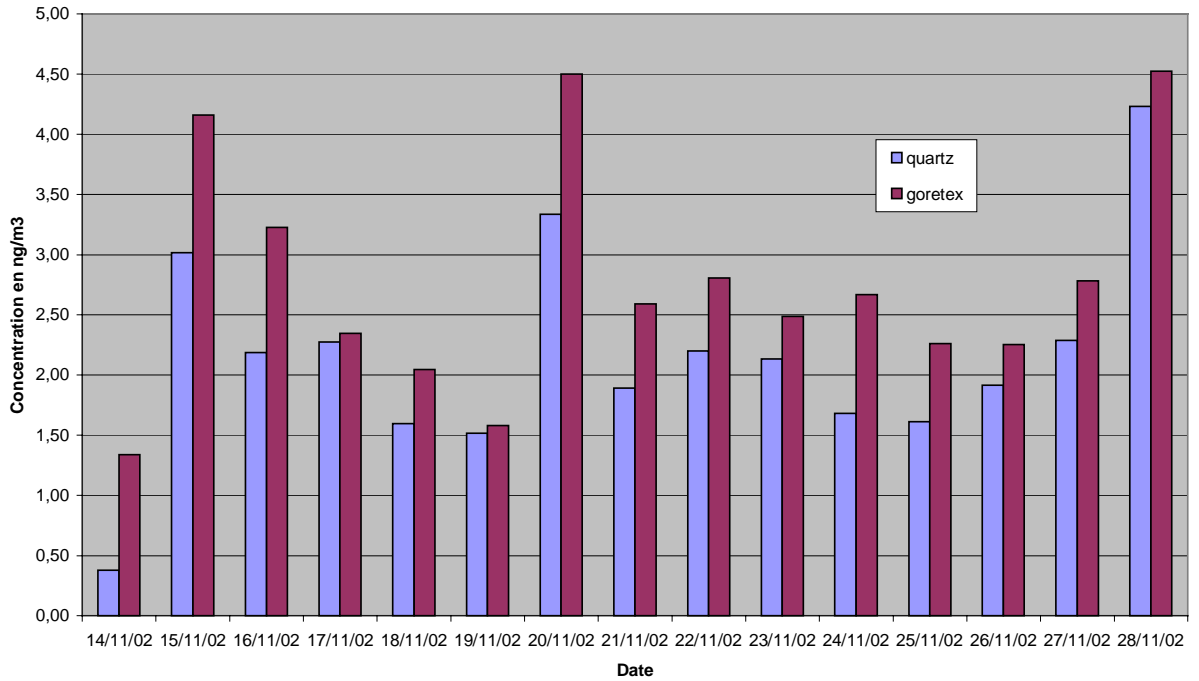


Figure 15



Jour du prélèvement	Ecartis relatifs Goretex / Quartz																
	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Ti	Ti	Hg
30/10/01	299,66	1368,13	252,35		193,63			604,70	159,88	242,56	182,11	536,19					5870,41
31/10/01	26,82	15,50	37,92	70,16	97,03		31,35	43,15	12,36	106,88	20,71	491,08	97,03				-36,40
01/11/01	50,41	42,88	47,65	63,60	-0,42	198,74	99,16	39,89	47,62	52,89	42,40	298,32	148,95				29,76
02/11/01	-1,67	-1,24	3,25	54,88	3,25	3,25	3,25	-27,49	-14,06	-29,02	-16,66	89,29	-31,17				43,40
03/11/01	31,34	10,94	28,25	44,13	17,10	-41,45	40,52	26,25	23,74	22,96	37,55	318,22	17,10				108,59
04/11/01	15,80	39,62	4,22	48,88		-36,84	13,69	-3,40	0,49	-14,73	6,82	224,83	-5,26				46,85
05/11/01	16,91	20,04	34,91	-15,63	29,04	29,04	3,23	-9,89	20,40	-1,93	7,06	194,95	-3,22				37,37
06/11/01	8,63	19,70	36,94	38,32			24,49	-20,25	45,56	28,15	-21,92	211,22	3,74				-7,47
07/11/01	80,94	48,18	27,74	172,39	85,22		44,06	-18,25	32,97	30,75	10,02	100,66	38,92				180,82
08/11/01	12,93	27,04	16,45	89,39	-1,19		64,68	114,42	4,35	5,40	13,14	149,93	-1,19				76,26
09/11/01	63,63	45,62	58,73				59,63	66,29	21,24	33,03	55,83	531,89	-0,23				93,31
10/11/01	11,35	41,92	40,36				47,38	20,09	-9,80	-34,50	19,16	293,01	-1,75				514,07
11/11/01	13,18	17,53	17,53	25,93			95,88	18,48	-30,57	-18,38	16,70	389,71					169,34
<b>MOYENNE</b>	<b>48,46</b>	<b>130,47</b>	<b>48,64</b>	<b>59,20</b>	<b>52,96</b>	<b>30,55</b>	<b>43,94</b>	<b>66,69</b>	<b>24,17</b>	<b>32,60</b>	<b>28,69</b>	<b>294,56</b>	<b>23,90</b>				<b>548,18</b>

Tableau 2

Jour du prélèvement	Ecart relatif Goretex / Quartz																
	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Te	Tl	Ti	Hg
31/10/01	26,82	15,50	37,92	70,16	97,03		31,35	43,15	12,36	106,88	20,71	491,08	97,03				-36,40
1/11/01	50,41	42,88	47,65	63,60	-0,42	198,74	99,16	39,89	47,62	52,69	42,40	298,32	148,95				29,76
2/11/01	-1,67	-1,24	3,25	54,88	3,25	3,25	3,25	-27,49	-14,06	-29,02	-16,66	89,29	-31,17				43,40
3/11/01	31,34	10,94	28,25	44,13	17,10	-41,45	40,52	26,25	23,74	22,96	37,55	318,22	17,10				108,59
4/11/01	15,80	39,62	4,22	48,88		-36,84	13,69	-3,40	0,49	-14,73	6,82	224,83	-5,26				46,85
5/11/01	16,91	20,04	34,91	-15,63	29,04	29,04	3,23	-9,89	20,40	-1,93	7,06	194,95	-3,22				37,37
6/11/01	8,63	19,70	36,94	38,32			24,49	-20,25	45,56	28,15	-21,92	211,22	3,74				-7,47
7/11/01	80,94	48,18	27,74	172,39	85,22		44,06	-18,25	32,97	30,75	10,02	100,66	38,92				180,82
8/11/01	12,93	27,04	16,45	89,39	-1,19		64,68	114,42	4,35	5,40	13,14	149,93	-1,19				76,26
9/11/01	63,63	45,82	58,73				59,63	66,29	21,24	33,03	55,83	531,89	-0,23				93,31
10/11/01	11,35	41,92	40,36				47,38	20,09	-9,80	-34,50	19,16	293,01	-1,75				514,07
11/11/01	13,18	17,53	17,53	25,93			95,88	18,48	-30,57	-18,38	16,70	389,71					169,34
MOYENNE	27,52	27,33	29,50	59,20	32,86	30,55	43,94	20,77	12,86	15,11	15,90	274,43	23,90				104,66

Tableau 3

Les tableaux 2 et 3 présentent les écarts relatifs relevés (Gore-tex – quartz)/quartz pour l'ensemble des éléments recherchés et simultanément détectés sur les deux filtres. Les figures 16-17, issues du tableau 2, présentent respectivement les graphes des écarts que l'on peut qualifier de « constants et limités» et ceux qui le sont beaucoup moins.

Evolution des écarts relatifs des concentrations

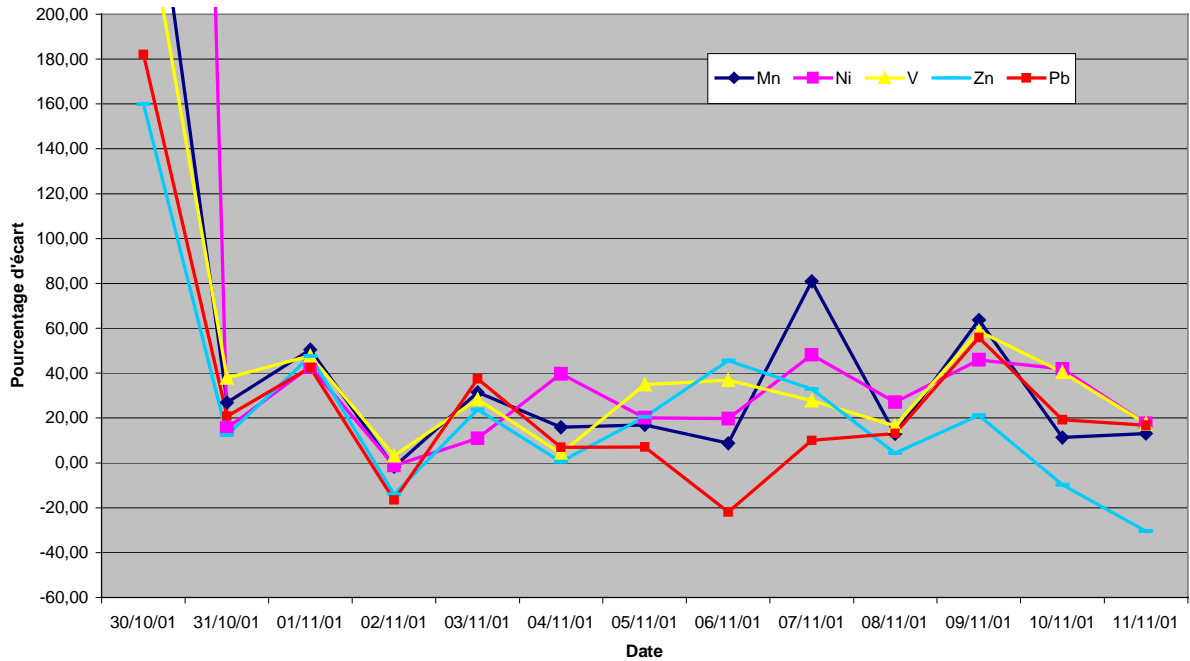


Figure 16

Evolution des écarts relatifs des concentrations

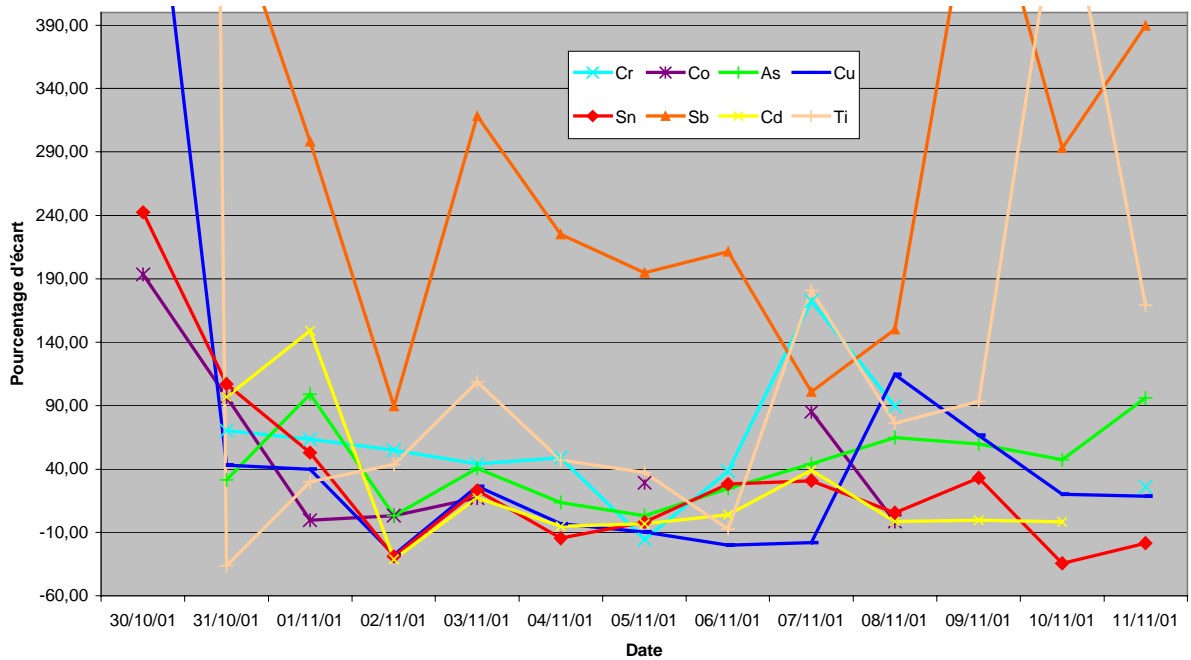


Figure 17

On peut constater que le premier point des graphes peut être considéré comme aberrant dans la mesure où il présente une valeur isolée très élevée qui induit un biais dans le calcul de la moyenne des écarts, exception faite de l'antimoine pour qui les écarts sont très variables tout au long de la campagne. Le tableau 3 reprend les résultats du tableau 2 après élimination de ce point.

En premier lieu, on remarque que les écarts ne sont pas systématiquement soit positifs soit négatifs pour un métal donné et pour l'ensemble des prélèvements. Ils présentent une répartition plus aléatoire, tantôt positifs ou négatifs. Le calcul des moyennes conduit à des valeurs globalement positives, et assez peu dispersés dans l'ensemble. Ainsi, la plupart des métaux présentent des écarts moyennés compris entre + 12 et +30 % en faveur du Gore-tex. Quelques métaux s'écartent de cette fourchette avec des valeurs allant de +40 à +274 %. Il s'agit du titane, du chrome, de l'antimoine et de l'arsenic. Il semble donc que le traitement minéralisant ne soit pas suffisamment performant dans le cas du quartz et ne permette de traiter la totalité des particules collectées ayant pénétré au cœur des fibres du filtre. Dans le cas du Gore-tex, l'attaque semble plus efficace en raison du fait que les particules sont piégées en surface du filtre.

D'une manière générale, les écarts moyennés sont plus faibles ou du même ordre de grandeur que lors de la campagne de Cherbourg. Il se confirme ainsi que l'introduction d'HF dans la solution minéralisante n'est pas indispensable dans le traitement des filtres quartz, sauf pour quelques métaux, tel le titane, qui semblent assez difficile à dissoudre quantitativement.

Les figures 18 – 20 et 19 - 21 illustrent les profils d'évolution des concentrations mesurées, respectivement sur quartz et Gore-tex, et regroupés par niveau de concentration.

Les profils de concentration des différents métaux sont assez stables (sauf le zinc) et ne suivent que de loin l'évolution de la concentration particulaire. La hiérarchie des métaux est relativement respectée pour les deux types de filtres et ce même dans le cas des métaux les moins abondants (à l'exception de l'antimoine).

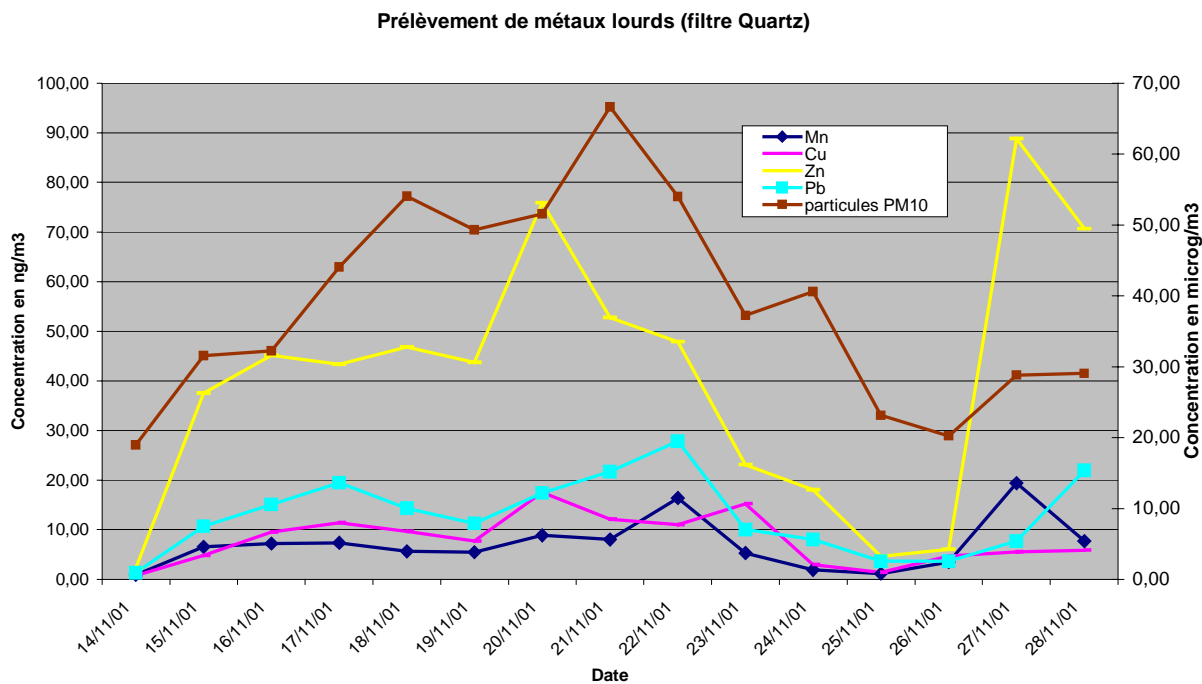
La présence de sources de rejets de métaux lourds ne peut être mise en évidence.

Le zinc est l'élément prépondérant dans les prélèvements. Sa concentration maximale est supérieure à 40 ng/m<sup>3</sup>.

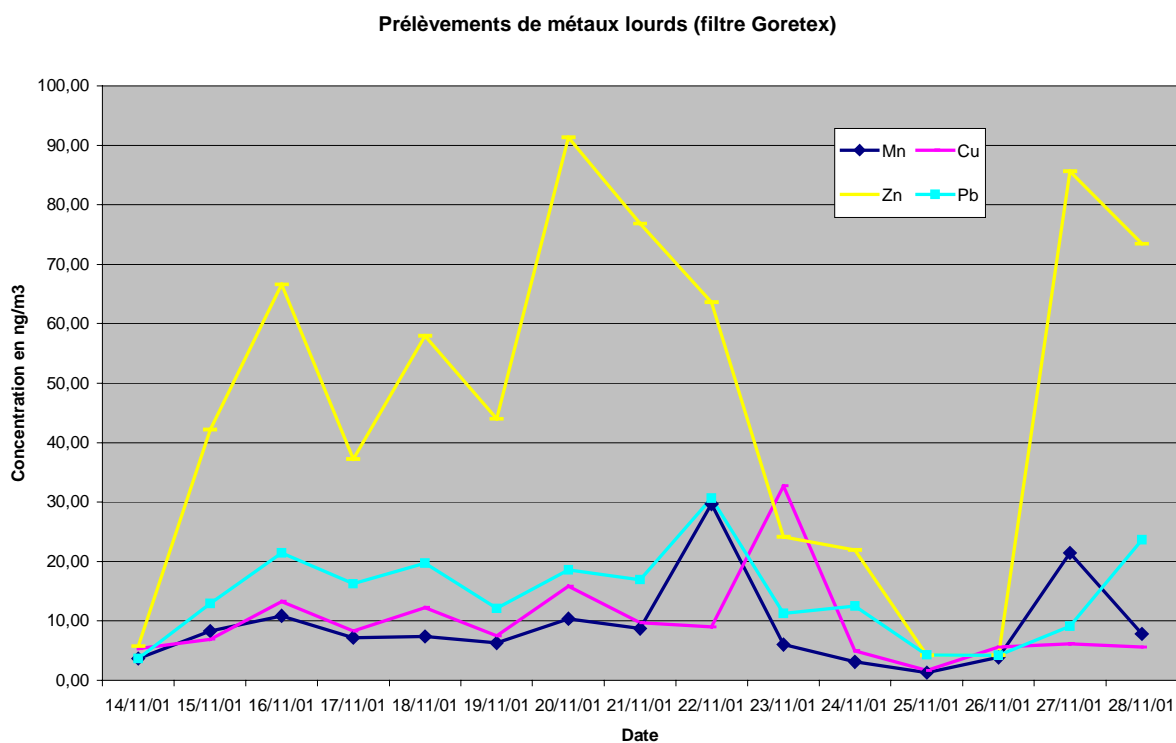
On notera que le cadmium n'a été détecté qu'à l'état de traces. Les autres métaux réglementés (As, Ni) présentent des valeurs moyennes bien inférieures aux seuils du projet de directive européenne (As : 6 ng/m<sup>3</sup>, Ni :20 ng/m<sup>3</sup>).

Dans l'ensemble, et dans les conditions de réalisation de la campagne, les concentrations moyennes observées sont faibles pour un site urbain et sont pour la plupart plus proche d'un site rural, si l'on s'en tient aux concentrations relevées dans la bibliographie (voir tableau résumé pxxx). Seuls le vanadium et le zinc présentent un niveau qui peut être considéré comme urbain.

On observera enfin qu'aucune corrélation ne peut être établie entre les épisodes de pollution au mercure et les autres métaux particuliers.



**Figure 18**



**Figure 19**

Prélèvements de métaux lourds (filtre Quartz)

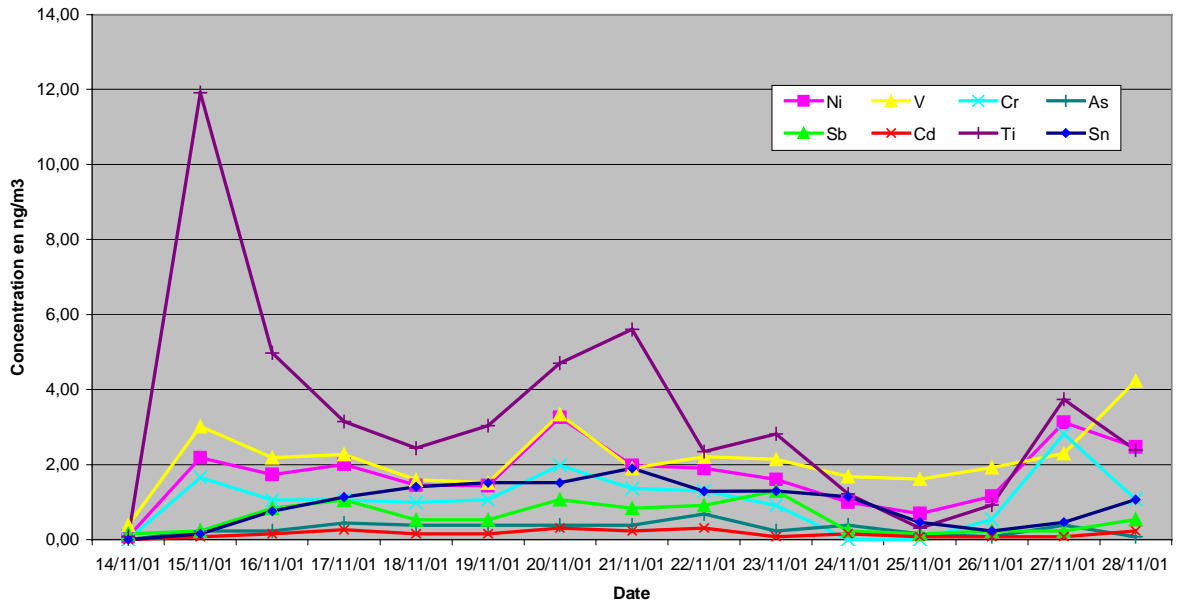


Figure 20

Prélèvements de métaux lourds (filtre Goretex)

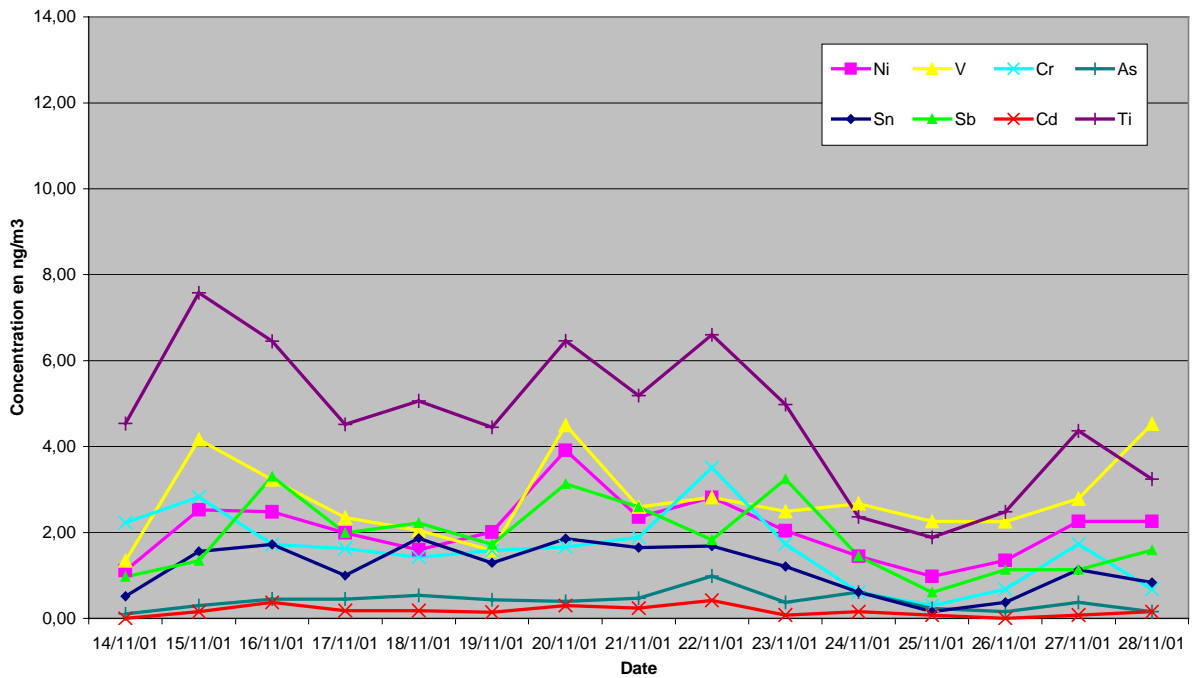


Figure 21

### 3.3 TOULON - SITE URBAIN (PROXIMITE UIOM)

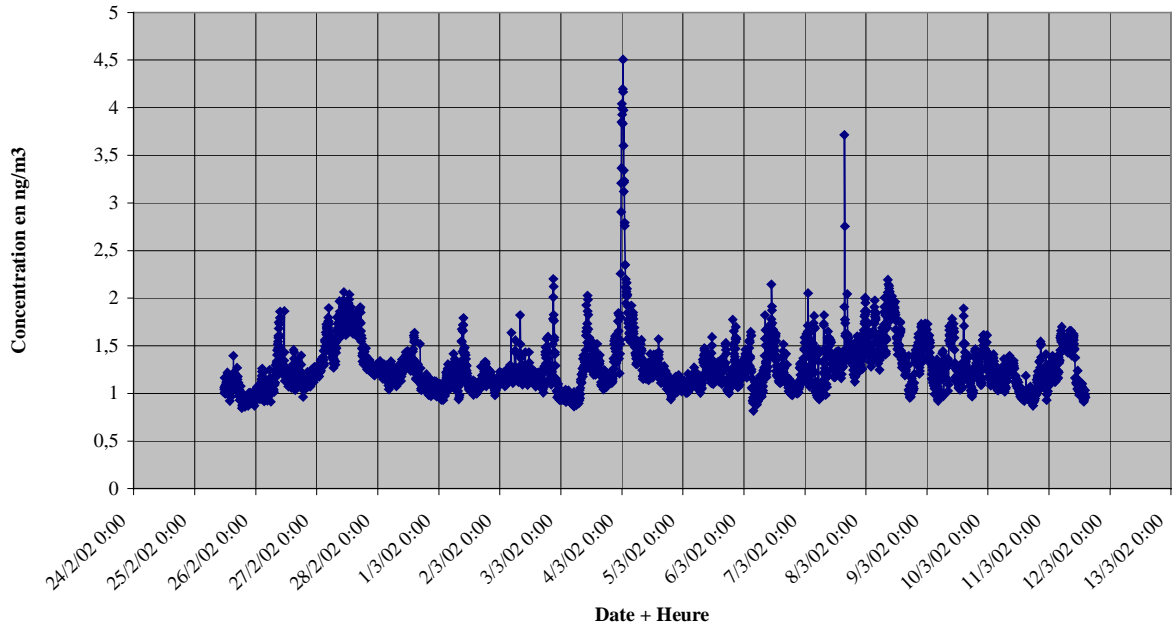
Cette campagne s'est déroulée en hiver 2002 et s'inscrit dans le cadre du PPA du Var. Menée par AIRMARAIX en collaboration avec le CEREGE et le LEPI, elle a pour objectif d'évaluer l'impact environnemental des métaux lourds et retombées particulières émis par une UIOM (285000 t/an) et comprend des campagnes de mesures été et hiver. Nous nous sommes associés à cette étude pour la partie « air » en implantant un analyseur de mercure TEKRAN durant 3 semaines et deux préleveurs Digitel pendant 2 semaines. L'UIOM visé par l'étude est au normes européennes, elle est classée parmi les émetteurs de cadmium et de mercure recensés. Le site de mesure était localisé au stade « Bon Rencontre » situé à quelques centaines de mètres à l'Est de l'UIOM.

Les préleveurs Digitel ont été munis de filtres quartz et Gore-tex. Les résultats du Mans ne nous étant pas parvenus lors de la réalisation de cette campagne, il a été décidé de reprendre le même type de traitement minéralisant. Pour mémoire, il consiste en une minéralisation au micro-onde fermé "Mars 5"(1/2 filtre par matras), la solution d'attaque étant constituée de 8 ml HNO<sub>3</sub> "suprapur", 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> "carlo erba RS" et 2 ml H<sub>2</sub>O. Le traitement se déroule en deux étapes, un palier à 100°C pendant 10 min suivi d'un palier à 150°C pendant 15 min.

L'examen des résultats doit théoriquement permettre de valider les observations faites au Mans, à savoir des écarts réduits entre les deux types de filtres et certains métaux restant plus ou moins fixés dans les fibres de quartz.

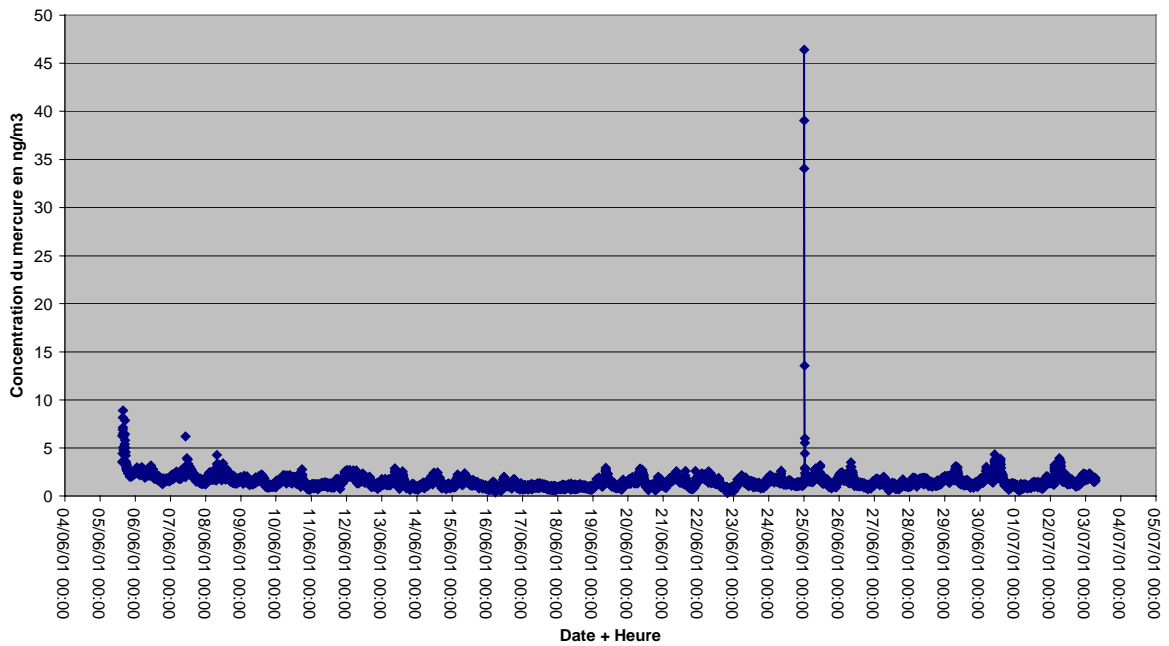
La figure 22 présente les résultats des mesures de mercure gazeux. On note que les valeurs sont comprises dans une fourchette de 1 à 4.5 ng/m<sup>3</sup>, ce qui correspond à un niveau de fond rural pour la plus grande partie des mesures, les valeurs les plus élevées relevant plus d'un niveau de fond urbain. On observe sur une première partie de la courbe l'influence des alternances jour/nuit sur l'évolution des concentrations (valeurs comprises entre 1 et 2 ng/m<sup>3</sup>). La deuxième partie de la courbe est plus touffue et donc moins lisible sur ce point. Deux pics se détachent du bruit de fond ambiant. Le premier apparaît vers 0h00, ce qui écarte l'influence de la température sur le niveau de mercure ambiant et permet de suspecter l'influence de l'UIOM. On notera sa durée élevée, supérieure à 1 heure. Par comparaison avec les mesures d'été 2001 (figure 23), on note que l'impact de l'incinérateur ne s'est pas révélé de manière aussi nette puisqu'un pic dépassant les 45 ng/m<sup>3</sup> avait été observé. Le rapprochement des mesures été 2001 (hors épisode de pollution – figure 24) et hiver 2002 (figure 22) montre des profils relativement similaires et des fourchettes de concentrations identiques.

**Evolution des concentrations en mercure gazeux - site de Toulon (proximité UIOM)**



**Figure 22**

**Mesure du mercure gazeux - site de Toulon (proximité UIOM)**



**Figure 23**



Mesure du mercure gazeux - site de Toulon (proximité UIOM)

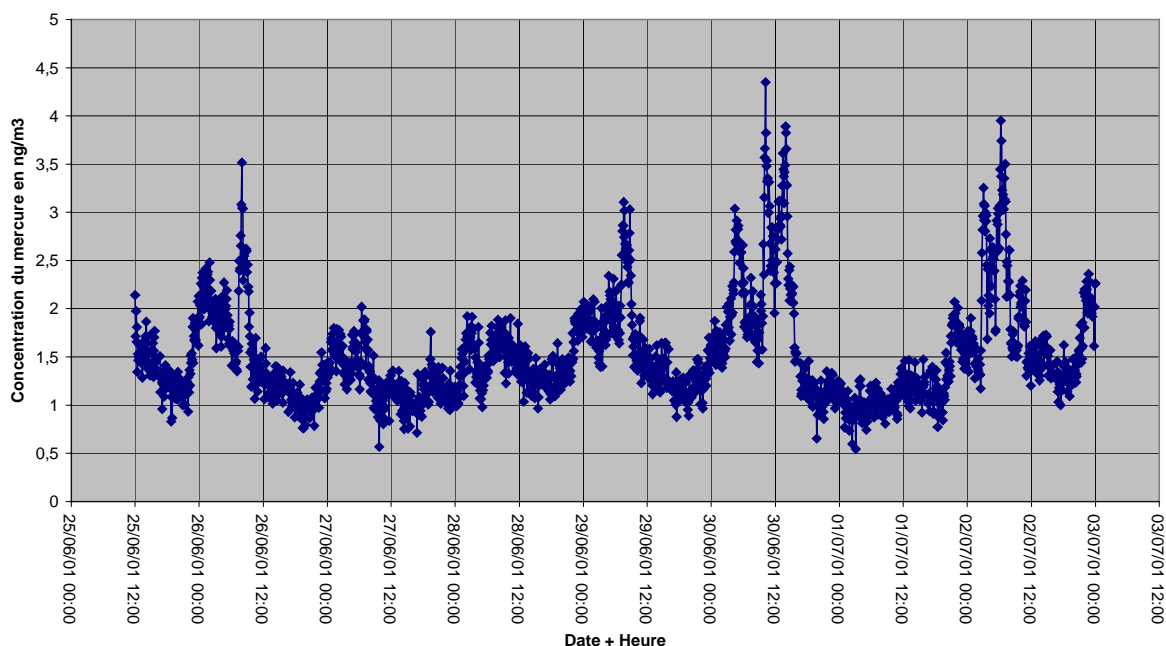


Figure 24

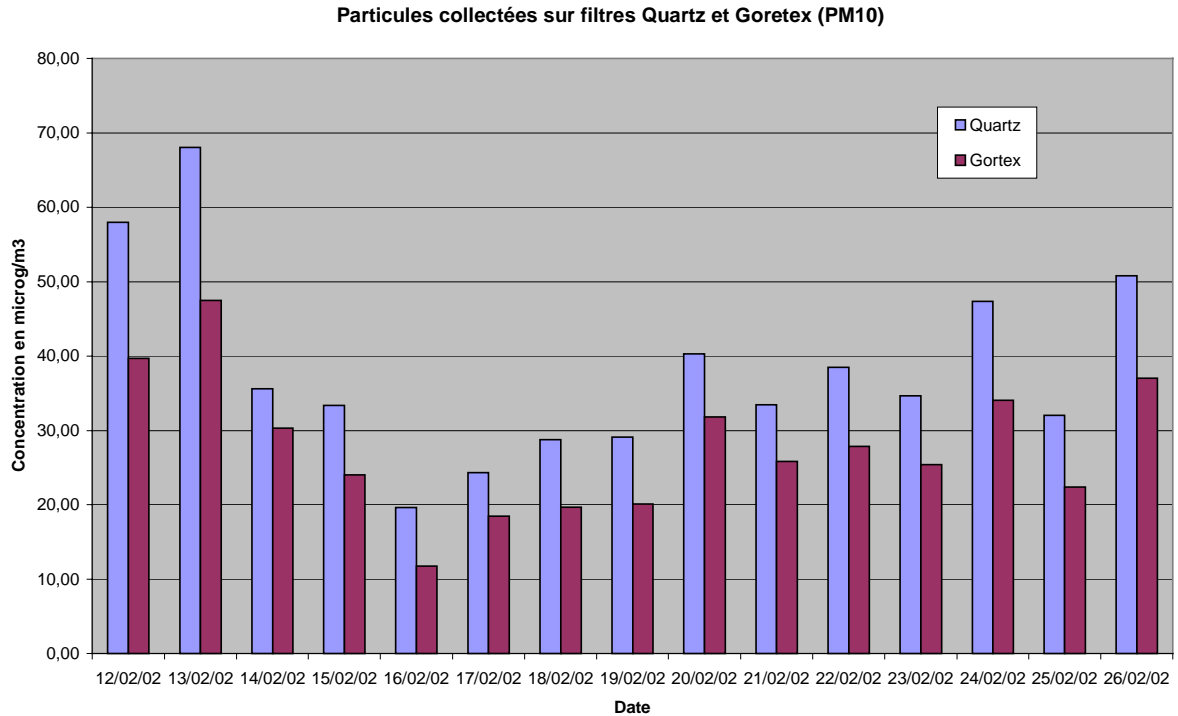
Les deux tableaux ci-dessous regroupent les résultats des mesures quotidiennes de métaux collectés sur les deux natures de filtres, ainsi que leur moyenne sur la durée de la campagne.. Compte-tenu de la non-détection systématique des métaux thallium, tellure et mercure particulaire tout au long des campagnes de mesures menées en 2001 et 2002, il a été décidé de les retirer de la liste des métaux recherchés dans cette campagne.

La teneur moyenne en particule est d'une trentaine de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et correspond à ce qui est généralement observé en site de proximité. Les concentrations maximales atteignent jusqu'à  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . On pourra signaler que le sélénium, mesuré dans des teneurs très faibles, est détecté simultanément sur les deux types de filtres. Il en est de même pour le cobalt, l'étain, l'arsenic et le cadmium. On retrouve dans cette observation le constat d'une amélioration de la performance du traitement des filtres quartz, à attribuer plutôt à la configuration fermée du four qu'à la composition de la solution. D'une manière générale, les résultats de chaque type de filtre montrent que les ordres de grandeur des concentrations sont respectés et que les moyennes sont très proches.

La figure 25 illustre les différences en matière de particules PM10 collectées sur filtre quartz ou Gore-tex. Les valeurs mesurées sur quartz sont systématiquement supérieures à celles du Gore-tex, ce qui conforte et entérine la remarque faites lors de la première campagne comparative (Cherbourg). Le filtre quartz est bien d'une efficacité supérieure au Gore-tex, bien que ce dernier soit donné pour une capacité de rétention de 99,9% au débit de  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ . La différence de comportement vis à vis des particules doit se situer au niveau des plus fines. On notera aussi que les profils d'évolution sont similaires.

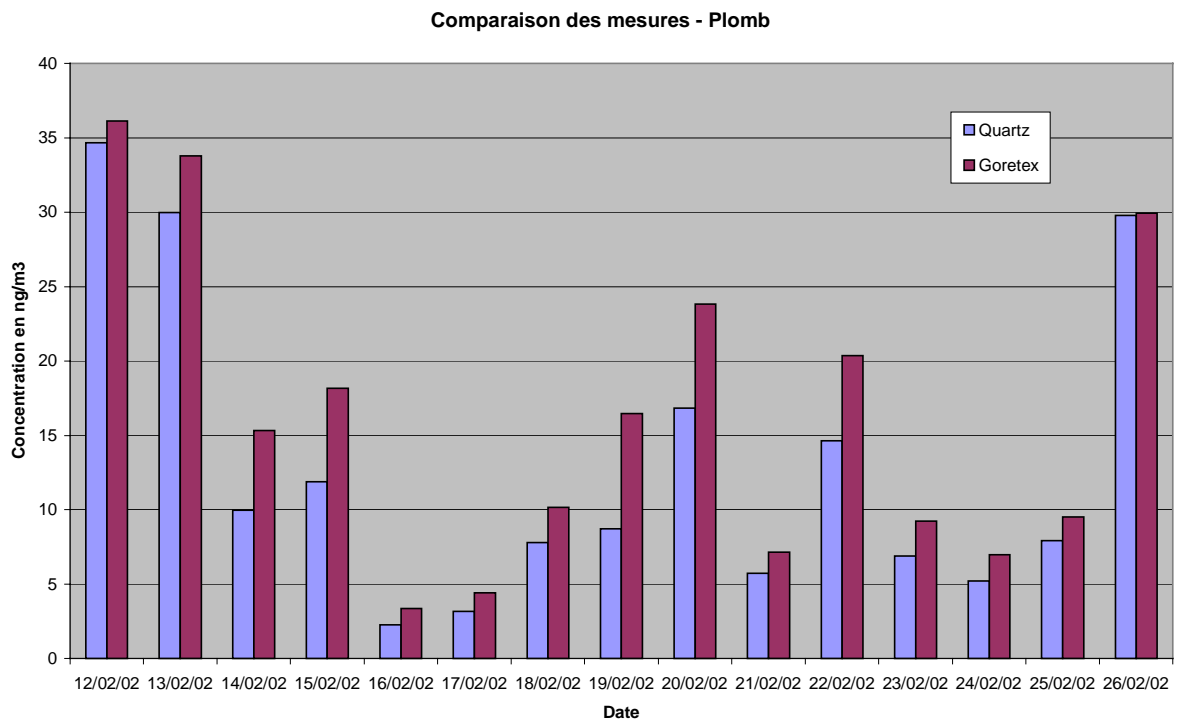
QUARTZ		Concentration des métaux en ng/m <sup>3</sup>													
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
12/02/02	57,96	11,99	12,83	17,46	5,53	0,65	0,19	0,45	31,69	169,68	4,07	34,67	2,83	0,84	8,64
13/02/02	68,06	12,53	5,40	8,47	3,80	0,48	0,16	0,27	30,67	156,47	3,38	29,96	2,61	0,56	14,31
14/02/02	35,57	3,61	1,57	2,96	1,03	0,14	0,19	0,15	12,20	21,11	0,66	9,99	1,02	ND	3,21
15/02/02	33,35	5,54	2,29	4,23	2,00	0,15	ND	0,16	17,60	33,25	1,56	11,87	1,68	ND	5,90
16/02/02	19,63	0,78	1,22	0,34	0,67	ND	ND	ND	4,31	3,61	ND	2,25	0,10	ND	0,85
17/02/02	24,30	1,19	11,08	1,09	0,79	ND	ND	0,05	4,60	4,66	ND	3,17	0,13	ND	2,45
18/02/02	28,79	2,40	1,05	1,55	1,27	0,10	ND	0,10	8,40	17,10	0,57	7,79	0,82	ND	3,14
19/02/02	29,10	3,22	0,91	0,63	1,34	0,12	ND	0,15	10,61	19,58	0,62	8,73	0,81	ND	2,00
20/02/02	40,28	6,30	2,60	3,26	1,48	0,21	ND	0,19	8,56	52,71	0,89	16,85	0,99	0,26	6,96
21/02/02	33,45	3,76	0,76	0,85	1,43	0,11	ND	ND	5,18	27,20	ND	5,71	0,11	ND	7,70
22/02/02	38,46	7,68	4,18	5,57	3,56	0,24	ND	0,13	26,19	53,49	1,54	14,62	5,16	ND	5,53
23/02/02	34,65	3,53	3,94	6,67	1,78	0,21	ND	0,06	7,07	36,71	0,56	6,90	0,50	ND	3,61
24/02/02	47,38	6,61	0,62	1,09	0,80	0,12	ND	0,07	4,91	26,37	ND	5,22	0,12	ND	5,68
25/02/02	32,03	3,68	2,02	2,86	2,03	0,16	ND	0,09	11,19	31,37	0,62	7,92	0,87	ND	4,65
26/02/02	50,78	9,00	7,56	10,02	3,80	0,57	0,30	0,30	23,85	116,50	2,09	29,78	1,96	1,23	6,30
<b>MOYENNE</b>	<b>38,25</b>	<b>5,46</b>	<b>3,87</b>	<b>4,47</b>	<b>2,09</b>	<b>0,25</b>	<b>0,21</b>	<b>0,17</b>	<b>13,80</b>	<b>61,32</b>	<b>1,50</b>	<b>13,03</b>	<b>1,31</b>	<b>0,72</b>	<b>5,40</b>

GORETEX		Concentration des métaux en ng/m <sup>3</sup>													
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
12/02/02	39,67	12,82	13,13	15,50	5,68	0,61	0,19	0,34	36,53	257,22	5,00	36,13	7,55	0,87	4,24
13/02/02	47,45	10,95	6,61	11,97	4,15	0,42	0,17	0,29	34,86	249,76	5,57	33,79	6,85	0,47	11,72
14/02/02	30,28	7,85	3,18	7,03	2,27	0,22	0,26	0,25	19,24	36,10	0,95	15,32	4,33	ND	5,66
15/02/02	24,05	6,98	2,84	6,47	2,37	0,19	ND	0,23	27,28	52,84	2,66	18,19	6,79	0,16	9,37
16/02/02	11,78	0,74	0,10	0,59	0,43	ND	ND	ND	7,23	5,83	ND	3,36	1,21	ND	0,34
17/02/02	18,46	0,82	0,56	1,61	0,24	ND	ND	0,06	6,93	5,70	ND	4,41	1,05	ND	0,92
18/02/02	19,67	2,89	0,94	2,49	1,06	0,11	ND	0,12	14,11	24,24	0,89	10,15	3,14	ND	3,37
19/02/02	20,08	3,64	0,56	0,90	1,18	0,12	ND	0,18	15,13	26,68	0,92	16,45	3,33	ND	4,71
20/02/02	31,83	7,46	3,33	4,88	1,49	0,23	ND	0,22	12,65	72,20	1,82	23,82	3,48	0,48	6,75
21/02/02	25,84	5,29	0,71	1,22	1,30	0,12	ND	ND	6,29	32,27	ND	7,13	0,77	ND	7,25
22/02/02	27,84	7,35	2,89	5,21	2,94	0,21	ND	0,12	30,08	56,35	1,78	20,35	15,04	ND	5,42
23/02/02	25,41	5,64	4,97	8,10	1,33	0,24	ND	0,09	10,70	53,21	0,97	9,23	2,14	ND	4,45
24/02/02	34,04	7,03	1,51	2,19	1,28	0,14	ND	0,08	7,46	33,93	ND	6,98	1,02	ND	9,24
25/02/02	22,38	5,63	2,32	3,89	1,81	0,17	ND	0,11	16,53	44,13	1,07	9,50	3,03	ND	6,07
26/02/02	37,00	11,33	9,92	13,78	3,99	0,74	0,35	0,37	33,60	131,31	2,52	29,95	6,50	1,70	7,30
<b>MOYENNE</b>	<b>27,72</b>	<b>6,43</b>	<b>3,57</b>	<b>6,72</b>	<b>2,10</b>	<b>0,27</b>	<b>0,24</b>	<b>0,19</b>	<b>18,67</b>	<b>72,12</b>	<b>2,20</b>	<b>16,32</b>	<b>4,42</b>	<b>0,74</b>	<b>6,79</b>

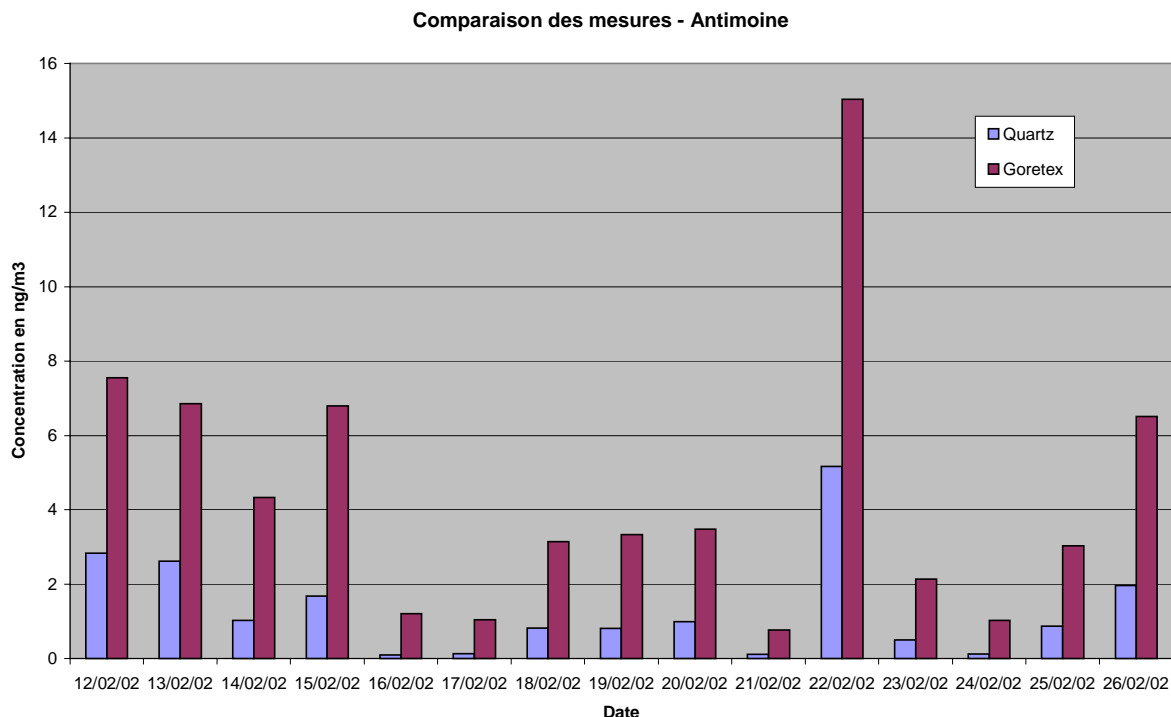


**Figure 25**

Les figures 26 et 27 présentent les histogrammes comparatifs relatifs au plomb et à l'antimoine. Ils sont représentatifs des résultats constatés pour l'ensemble des métaux, à savoir que d'une manière générale, on observe des profils identiques et des résultats systématiquement supérieurs pour le Gore-tex. Les résultats des autres métaux sont présentés en annexe 3.



**Figure 26**



**Figure 27**

On remarquera des écarts assez importants sur le graphique de l'antimoine (figure 27), comme déjà observé lors de la campagne précédente (Le Mans). Ce métal semble donc être difficilement minéralisable lorsqu'il est collecté sur quartz.

Le tableau 4 présente les écarts relatifs relevés  $(Gore-tex - quartz)/quartz$  pour l'ensemble des éléments recherchés et simultanément détectés sur les deux filtres.

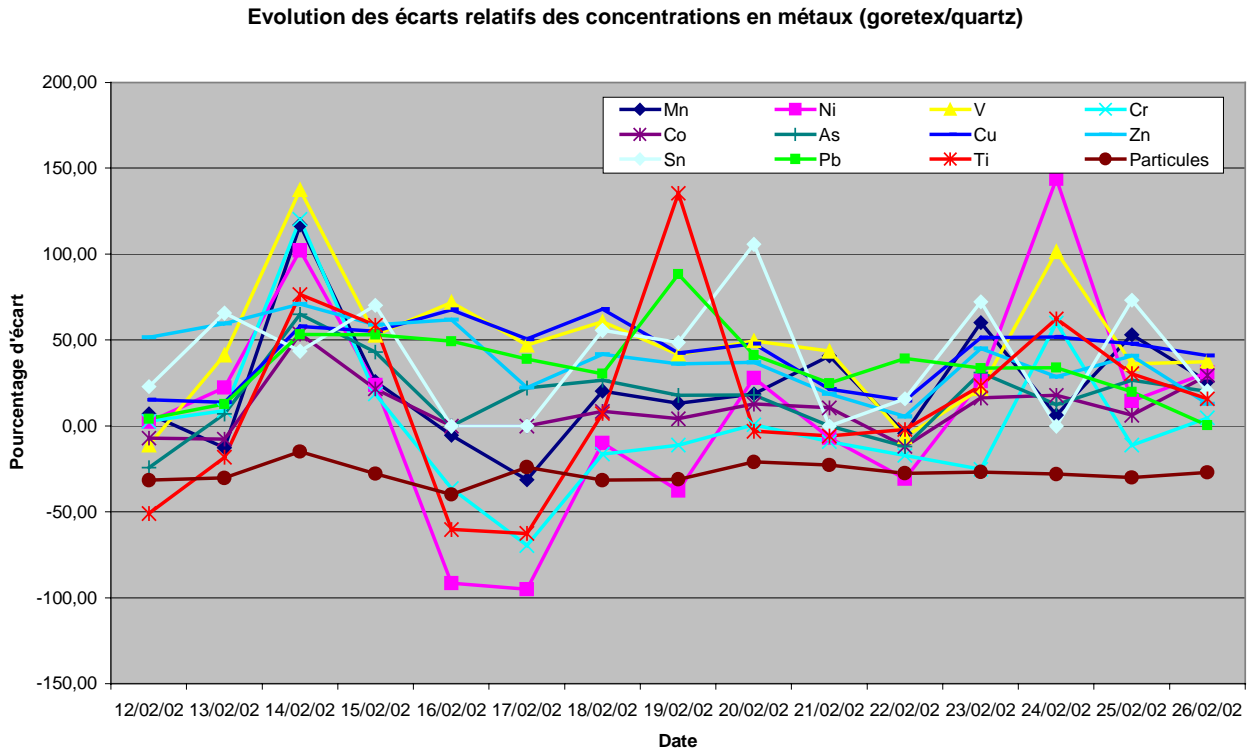
On note que pour les particules PM10, la tendance est confirmée et même accentuée par rapport à la campagne de Cherbourg où les écarts moyennés étaient de -14%, alors que cette fois ils sont de -27% soit près du double. L'examen des valeurs quotidiennes montre que la dispersion est faible.

La figure 28, issues du tableau 4, présente les graphes des écarts pour les métaux les plus abondants et présentant des variations d'écart du même ordre de grandeur. Ne sont pas repris sur ce graphique le sélénium, le cadmium et l'antimoine.

En premier lieu, on remarque que les écarts sont majoritairement positifs pour l'ensemble des métaux et pour l'ensemble des prélèvements. Le calcul des moyennes conduit à des valeurs globalement positives, et assez peu dispersés dans l'ensemble bien que la dispersion soit supérieure à celle des campagnes précédentes. On notera que certains métaux qui présentaient les écarts les plus importants (As, Ti) présentent des valeurs nettement inférieures. Ainsi, la plupart des métaux présentent des écarts moyennés compris entre +1 et +54 % en faveur du Gore-tex. L'antimoine s'écarte très largement de cette fourchette avec une valeur moyenne de +404% (mini/maxi : +160 / +1160%), et une dispersion très importante. Cet élément pose un réel problème de minéralisation sur les filtres quartz.

Jour du prélèvement	particules	Ecartis relatifs Goretex / Quartz													
		Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Tl
12/02/02	-31,55	6,93	2,36	-11,24	2,61	-7,01	-1,30	-24,15	15,27	51,59	22,81	4,21	166,39	3,81	-50,97
13/02/02	-30,29	-12,65	22,46	41,31	8,97	-7,53	10,47	6,86	13,69	59,62	65,59	12,79	162,03	-15,11	-18,12
14/02/02	-14,88	117,19	102,28	137,41	120,46	53,63	38,51	64,84	57,77	71,00	43,55	53,44	324,86	ND	76,41
15/02/02	-27,88	25,81	23,96	52,94	18,46	21,72	ND	42,90	55,04	58,90	70,17	53,17	304,22	ND	58,76
16/02/02	-39,99	-5,37	-91,61	72,09	-36,35	ND	ND	ND	67,81	61,79	ND	49,36	1164,62	ND	-60,41
17/02/02	-24,02	-31,34	-94,95	46,98	-69,52	ND	ND	22,07	50,47	22,42	ND	38,89	733,29	ND	-62,46
18/02/02	-31,68	20,34	-9,87	60,58	-16,55	8,39	ND	26,54	67,85	41,76	55,68	30,31	283,25	ND	7,22
19/02/02	-30,98	13,34	-37,72	41,42	-11,27	4,22	ND	17,77	42,60	36,29	48,56	88,46	311,54	ND	135,42
20/02/02	-20,98	18,54	28,00	49,65	0,67	12,71	ND	18,01	47,83	36,98	105,74	41,36	250,00	84,55	-3,12
21/02/02	-22,77	40,72	-6,83	43,48	-9,13	10,45	ND	ND	21,32	18,61	ND	24,81	628,34	ND	-5,77
22/02/02	-27,60	-4,31	-30,91	-6,40	-17,24	-11,82	ND	-11,98	14,87	5,35	15,69	39,15	191,19	ND	-2,05
23/02/02	-26,67	60,04	26,05	21,48	-25,35	16,34	ND	31,29	51,37	44,97	72,29	33,72	326,88	ND	23,33
24/02/02	-28,15	6,29	143,91	101,57	59,68	17,77	ND	12,58	51,84	28,67	ND	33,83	744,80	ND	62,48
25/02/02	-30,12	53,06	14,67	36,19	-11,23	6,14	ND	26,67	47,80	40,68	73,33	19,95	249,13	ND	30,38
26/02/02	-27,13	25,68	31,18	37,43	4,84	29,53	18,41	20,01	40,89	12,71	20,38	0,54	231,88	38,37	15,81
<b>MOYENNE</b>	<b>-27,66</b>	<b>22,30</b>	<b>8,20</b>	<b>48,33</b>	<b>1,28</b>	<b>11,89</b>	<b>16,53</b>	<b>19,49</b>	<b>43,10</b>	<b>39,42</b>	<b>53,96</b>	<b>34,93</b>	<b>404,83</b>	<b>27,90</b>	<b>13,79</b>

Tableau 4



**Figure 28**

Le nickel, le chrome et le titane présentent un profil de courbe relativement plus accidenté que la moyenne ce qui indique que la minéralisation est vraisemblablement imparfaite. On rappellera que le titane et le chrome ont déjà fait l'objet des mêmes observations lors de campagnes précédentes.

Les figures 29 – 31 et 30 - 32 illustrent les profils d'évolution des concentrations mesurées, respectivement sur quartz et Gore-tex, et regroupés par niveau de concentration.

Les profils de concentration des différents métaux sont assez semblables (sauf le nickel et le titane) et suivent l'évolution de la concentration particulaire. La hiérarchie des métaux est relativement respectée pour les deux types de filtres et ce même dans le cas des métaux les moins abondants (à l'exception de l'antimoine).

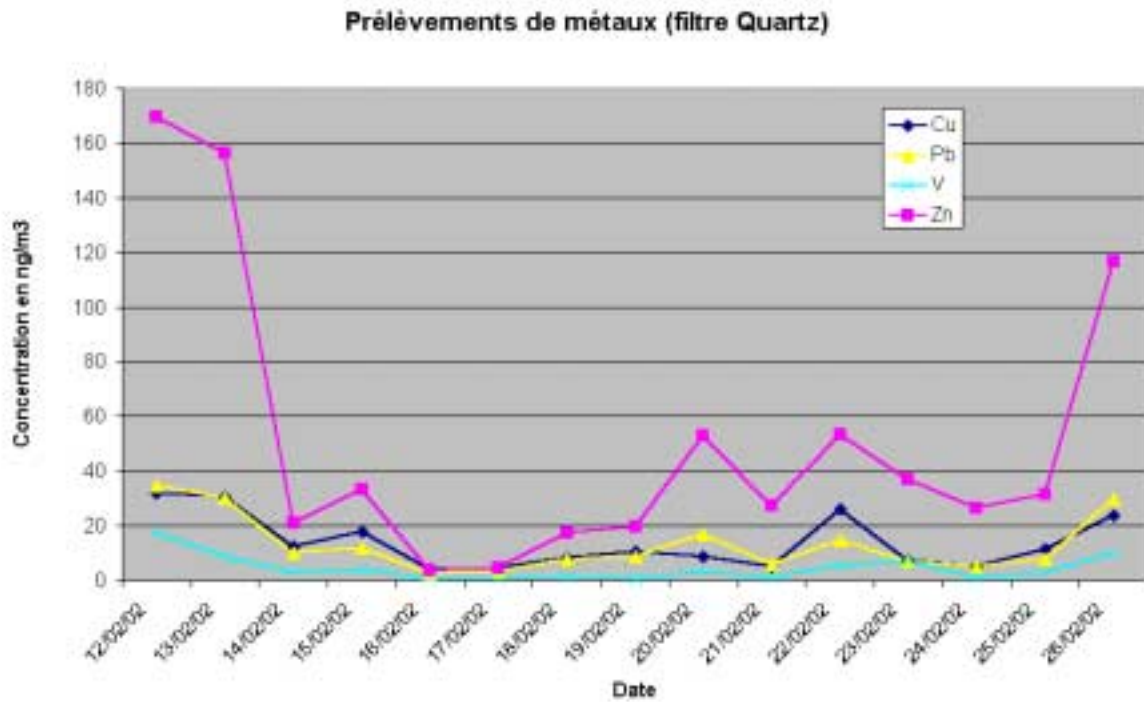
La présence de sources de rejets de métaux lourds ne peut être mise en évidence.

Le zinc est l'élément prépondérant dans les prélèvements. Sa concentration maximale est comprise entre 180 (donnée quartz) et 250 ng/m<sup>3</sup> (donnée Gore-tex).

On notera que le cadmium n'a été détecté qu'à l'état de traces. Les autres métaux réglementés (As, Ni) présentent des valeurs moyennes bien inférieures aux seuils du projet de directive européenne (As : 6 ng/m<sup>3</sup>, Ni : 20 ng/m<sup>3</sup>).

Dans l'ensemble, et dans les conditions de réalisation de la campagne, les concentrations moyennes observées sont faibles pour un site urbain et sont pour la plupart plus proche d'un site rural, si l'on s'en tient aux concentrations relevées dans la bibliographie (voir tableau bilan des concentrations ambiantes). Si l'on ne retient que les valeurs maximales obtenues sur filtre Gore-tex, les niveaux atteints sont à classer « urbain » et dans le cas du zinc « industriel ».

On observera enfin qu'aucune corrélation ne peut être établie entre les variations du niveau mercure et les autres métaux particuliers.



**Figure 29**

Prélèvements de métaux (goretex)

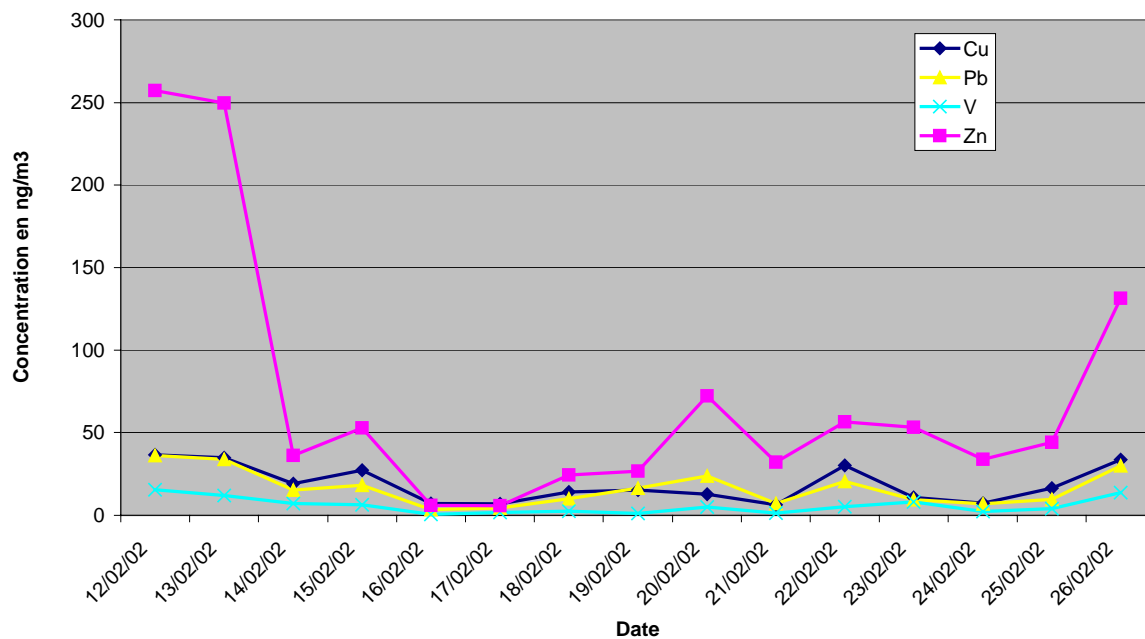


Figure 30

Prélèvements de métaux (filtre Quartz)

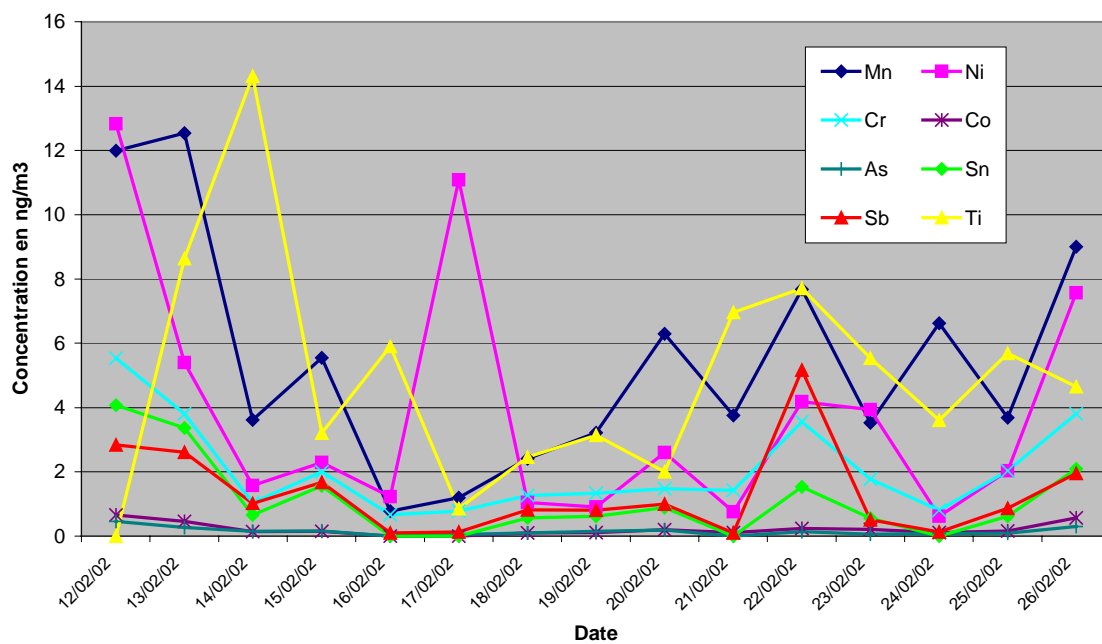


Figure 31



Prélèvements de métaux (goretex)

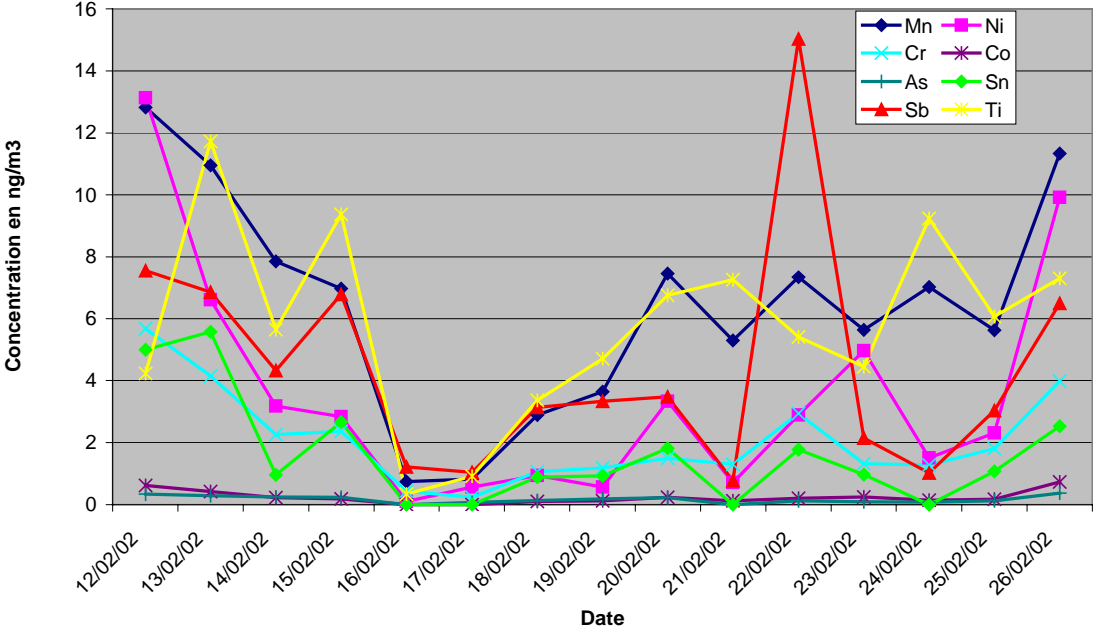


Figure 32

### 3.4 CLERMONT - FERRAND - SITE RURAL INFLUENCE

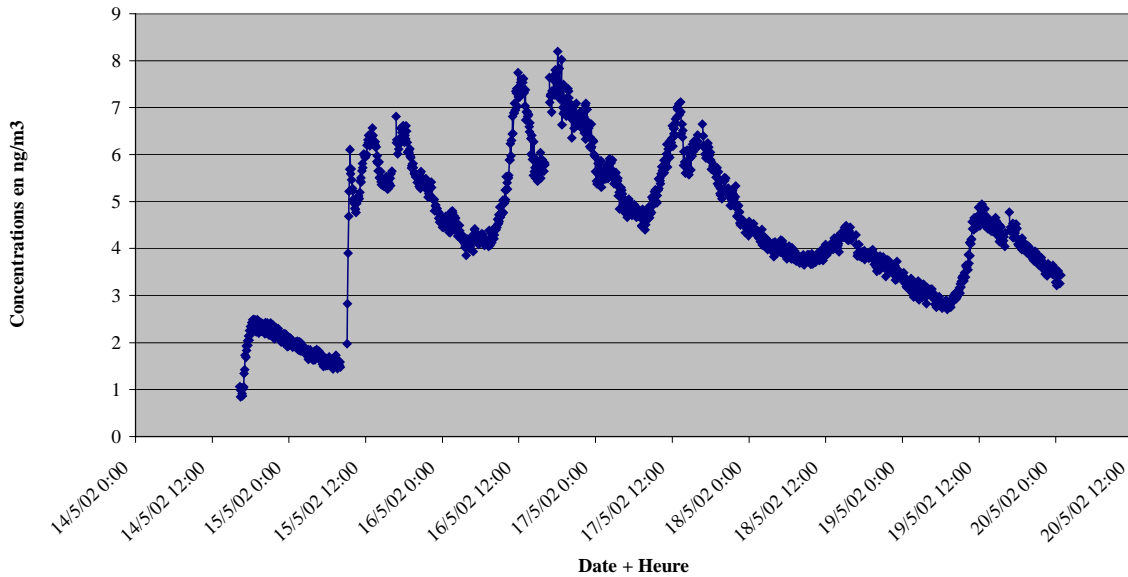
Cette campagne s'est déroulée au printemps en collaboration avec Atmo Auvergne. elle a pour objectif d'évaluer l'impact environnemental des métaux lourds et retombées particulaires émis par une aciérie implantée en site rural proche de Clermont-Ferrand (site des Ancizes). L'AASQA, qui a identifié le site, a mené des mesures de polluants classiques et de particules en suspension en parallèle de la partie « métaux lourds » effectuée par l'INERIS en implantant un analyseur de mercure TEKRA et deux préleveurs Digitel pendant 1 semaine. Le site de mesure était situé à quelques centaines de mètres à l'Ouest de l'unité industrielle.

Les résultats des campagnes précédentes ne nous étant pas parvenus lors de la réalisation de cette campagne, il a été décidé d'utiliser le même type de filtre (quartz) et de reconduire le traitement minéralisant précédent. Pour mémoire, il consiste en une minéralisation au micro-onde fermé "Mars 5"(1/2 filtre par matras), la solution d'attaque étant constituée de 8 ml HNO<sub>3</sub> "suprapur", 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> "carlo erba RS" et 2 ml H<sub>2</sub>O. Le traitement se déroule en deux étapes, un palier à 100°C pendant 10 min suivi d'un palier à 150°C pendant 15 min. L'objectif du protocole mis en place s'écarte des campagnes antérieures en ne se focalisant pas sur la qualité des mesures selon le filtre et la minéralisation employés.

L'examen des résultats doit permettre d'estimer la répétabilité (ou l'incertitude globale) des mesures de métaux.

La figure 33 présente les résultats des mesures de mercure gazeux. On note que les valeurs évoluent par vagues successives dans une fourchette de 1 à 8 ng/m<sup>3</sup> ce qui est plutôt supérieur à un niveau rural. On observe un niveau de fond rural sur une partie de la courbe limitée au 15/05. Ensuite la courbe croît rapidement, traduisant vraisemblablement les signes d'une activité industrielle, et évolue jusqu'au 18/05 sans que l'influence des alternances jour/nuit soit perceptible sur l'évolution des concentrations. A partir du 18/05, on observe une décroissance progressive qui semble suivre l'évolution de la température ambiante, et qui peut correspondre à une réduction d'activité de l'industriel (week-end de la Pentecôte). Globalement, si le profil de la courbe peut traduire la présence d'une activité industrielle, les niveaux de concentrations mesurés ne permettent pas de classer ce site en « proximité industrielle », mais plutôt en « rural influencé ».

**Evolution des concentrations en mercure gazeux - Site des Ancizes  
(proximité industrie métallurgique)**



**Figure 33**

Les tableaux de la page suivante présentent les résultats des mesures quotidiennes de métaux collectés par les deux préleveurs, ainsi que leur moyenne sur la durée de la campagne. Un dernier tableau présente la moyenne des résultats obtenus sur chaque préleveur et servira de base de discussion sur les concentrations mesurées.

Compte-tenu de la non-détection systématique des métaux thallium, tellure et mercure particulaire tout au long des campagnes de mesures menées en 2001 et 2002, il a été décidé de les retirer de la liste des métaux recherchés dans cette campagne.

La teneur moyenne en particules est d'une trentaine de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  et correspond à ce qui est généralement observé en site de proximité. La concentration maximale atteint les  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . On notera que l'un des filtres du préleveur 1 n'a pas pu être analysé en raison d'un problème survenu lors de la minéralisation.

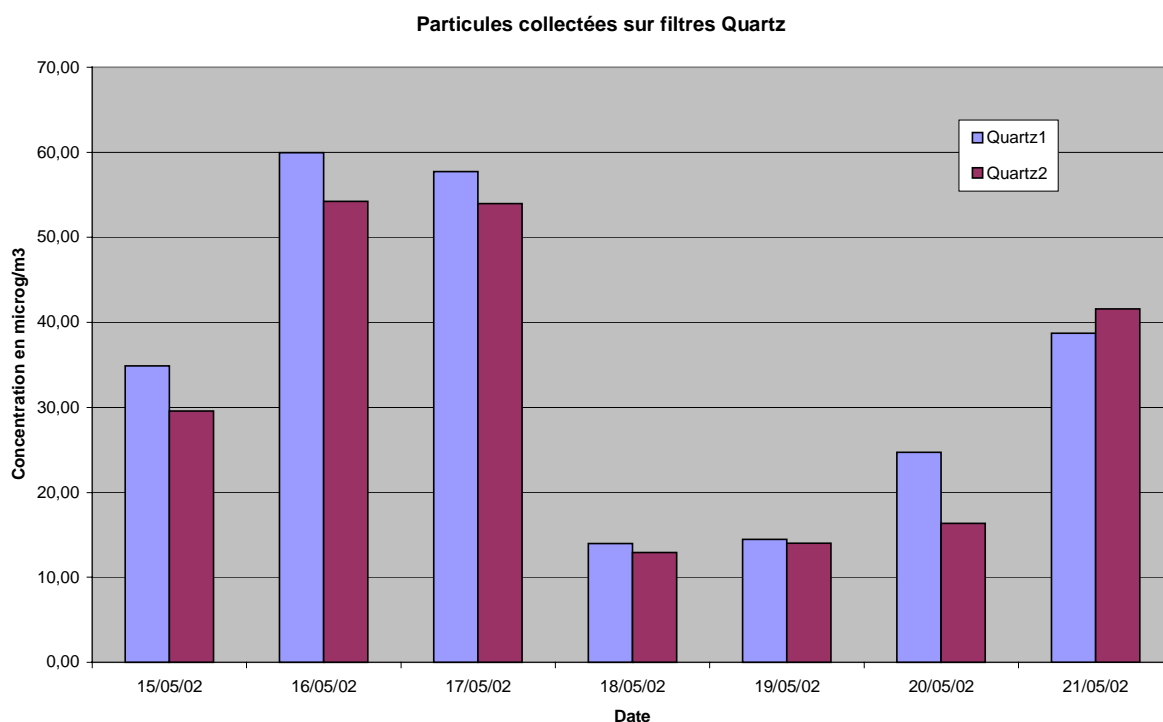
Dans l'ensemble, les métaux sont détectés simultanément par les deux préleveurs. Lorsqu'une seule détection est constatée, il s'agit toujours de niveaux très faibles, proches du seuil de détection. Le sélénium, mesuré dans des teneurs très faibles, est détecté simultanément sur les deux préleveurs. Il en est de même pour le cobalt qui est détecté quotidiennement, l'étain, l'arsenic et l'antimoine. Sur ce dernier élément, on peut noter les deux préleveurs donnent des valeurs très proches. Le cadmium n'est pour ainsi dire pas détecté. D'une manière générale, les résultats de chaque préleveur montrent que les ordres de grandeur des concentrations sont bien respectés et que les moyennes sont très proches. Ces observations traduisent une homogénéité des prélèvements et du traitement analytique sur filtre quartz, qui s'avèrent spectaculaires dans le cas de l'antimoine compte-tenu des remarques faites lors des campagnes précédentes.

QUARTZ 1		Concentration des métaux en ng/m <sup>3</sup>													
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
15/05/02	34,84	17,13	36,97	2,68	37,03	1,47	0,16	0,57	6,80	14,41	0,49	5,64	0,30	ND	18,44
16/05/02	59,96	77,08	92,31	7,11	60,08	2,79	0,43	1,59	18,01	24,95	1,90	10,88	1,17	ND	54,23
17/05/02	57,74	49,07	56,91	4,80	41,59	7,60	ND	0,73	18,02	23,53	ND	6,47	0,26	ND	41,51
18/05/02	13,97	1,66	0,64	0,15	ND	0,08	ND	ND	0,03	1,86	ND	0,79	ND	ND	9,33
19/05/02	14,46	3,20	2,42	0,39	3,13	0,20	ND	0,07	2,55	2,87	ND	1,01	ND	ND	8,20
20/05/02	24,69										-				
21/05/02	38,74	15,21	10,62	2,40	13,34	0,99	0,13	0,35	5,42	13,84	0,36	4,25	ND	ND	26,08
<b>MOYENNE</b>	<b>34,91</b>	<b>27,22</b>	<b>33,31</b>	<b>2,92</b>	<b>31,04</b>	<b>2,19</b>	<b>0,24</b>	<b>0,66</b>	<b>8,47</b>	<b>13,58</b>	<b>0,92</b>	<b>4,84</b>	<b>0,58</b>	<b>ND</b>	<b>26,30</b>

QUARTZ 2		Concentration des métaux en ng/m <sup>3</sup>													
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
15/05/02	29,59	14,14	37,68	2,35	32,81	1,38	0,18	0,49	5,96	12,66	0,38	4,33	0,22	ND	14,34
16/05/02	54,22	81,85	97,58	7,12	54,48	2,97	0,29	1,42	19,10	23,60	0,97	6,63	1,06	0,14	36,57
17/05/02	53,95	51,50	70,81	5,10	59,58	12,52	ND	0,64	14,20	21,86	ND	5,78	0,16	ND	50,26
18/05/02	12,91	2,05	1,23	0,41	0,88	0,17	ND	ND	0,54	3,39	ND	1,20	ND	ND	3,68
19/05/02	14,02	2,53	1,19	0,15	1,13	0,17	ND	ND	1,37	2,23	ND	0,82	ND	ND	5,97
20/05/02	16,34	5,65	4,45	0,14	2,64	0,28	0,11	0,15	1,84	3,21	ND	1,38	ND	ND	7,01
21/05/02	41,59	15,35	7,92	2,14	6,85	0,77	0,09	0,29	5,25	11,59	ND	4,30	ND	ND	16,91
<b>MOYENNE</b>	<b>31,80</b>	<b>24,73</b>	<b>31,56</b>	<b>2,49</b>	<b>22,62</b>	<b>2,61</b>	<b>0,17</b>	<b>0,60</b>	<b>6,89</b>	<b>11,22</b>	<b>0,67</b>	<b>3,49</b>	<b>0,48</b>	<b>0,14</b>	<b>19,26</b>

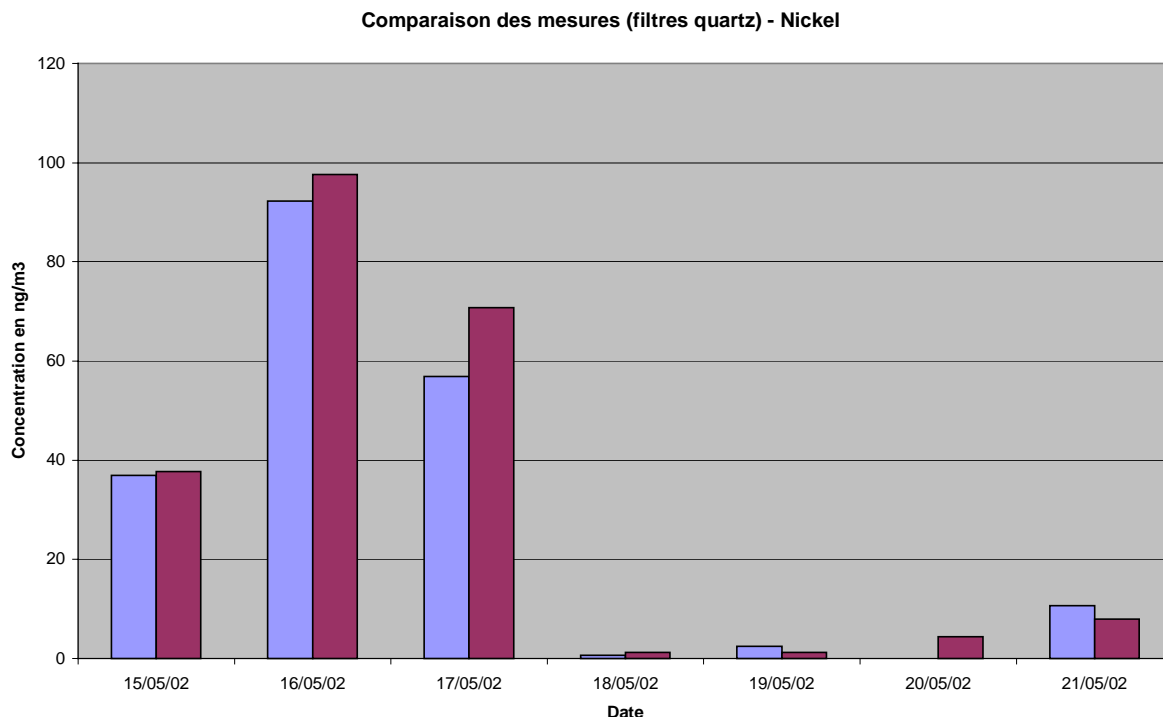
QUARTZ		Concentration moyenne des métaux en ng/m <sup>3</sup>													
Jour du prélèvement	Concentration en particules (microg/m <sup>3</sup> )	Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
15/05/02	32,22	15,63	37,33	2,52	34,92	1,43	0,17	0,53	6,38	13,54	0,43	4,99	0,26	ND	16,39
16/05/02	57,09	79,47	94,94	7,11	57,28	2,88	0,36	1,51	18,55	24,27	1,44	8,75	1,12	ND	45,40
17/05/02	55,85	50,28	63,86	4,85	50,59	10,06	ND	0,68	16,11	22,89	ND	6,13	0,21	ND	45,89
18/05/02	13,44	1,86	0,93	0,28	ND	0,13	ND	ND	0,29	2,63	ND	0,99	ND	ND	6,51
19/05/02	14,24	2,87	1,81	0,27	2,13	0,18	ND	ND	1,96	2,55	ND	0,91	ND	ND	7,08
20/05/02	20,51														
21/05/02	40,17	15,28	9,27	2,27	10,10	0,88	0,11	0,32	5,33	12,71	ND	4,27	ND	ND	21,50
<b>MOYENNE</b>	<b>33,36</b>	<b>27,56</b>	<b>34,69</b>	<b>2,90</b>	<b>31,00</b>	<b>2,69</b>	<b>0,21</b>	<b>0,76</b>	<b>8,10</b>	<b>13,07</b>	<b>0,93</b>	<b>4,34</b>	<b>0,53</b>	<b>ND</b>	<b>23,79</b>

La figure 34 illustre les différences observées en matière de particules PM10 collectées sur filtres quartz. Les écarts observés sont peu importants et se répartissent entre des valeurs positives, négatives et pour certaines proches de l'égalité. On notera aussi que les profils d'évolution sont similaires. La campagne débute avec des concentrations élevées qui chutent rapidement le 18/05 et ré-augmentent ensuite. Il est à signaler que cette évolution est directement corrélée avec les mesures PM10 effectuées en parallèle sur TEOM par l'AASQA. Après enquête, il s'avère que l'activité de l'industriel s'est fortement réduite lors de cette période de week-end prolongé (Pentecôte).



**Figure 34**

La figure 35 présente l'histogramme comparatif relatif au nickel. Il est représentatif des résultats constatés pour l'ensemble des métaux, à savoir que d'une manière générale, on observe des profils identiques et des variations de résultats relativement bien réparties, même pour les métaux réputés résistants (Cr, Ti, Sb). Si la minéralisation de ces métaux n'est pas totale, tel qu'envisagé dans les précédentes campagnes, elle semble en tout cas répétable. Les résultats des autres métaux sont présentés en annexe 4.



**Figure 35**

Le tableau 5 regroupe les écarts relatifs  $(Q1-Q2)/Q1$  observés entre les deux préleveurs. On note un déficit moyen de collecte de l'ordre de 10% pour l'un d'entre eux. Il peut correspondre à l'incertitude sur le prélèvement, mais aussi refléter un écart dans le débit de prélèvement. Le réglage du débit est réalisé en l/min sur l'appareil et peut expliquer une partie de ce pourcentage.

Si l'on compare les données des métaux, on constate que les moyennes des écarts sont majoritairement négatifs et présentent donc un bon accord avec les particules. Ils sont parmi les plus faibles obtenus sur l'ensemble des campagnes effectuées. Les écarts les plus importants (cas du cuivre avec notamment une valeur à 1525 %) portent sur des concentrations très faibles.

Le tableau 6 reprend ces données ramenées à la moyenne des deux préleveurs. En global, on constate que ces écarts, qui englobent l'incertitude du prélèvement et l'incertitude analytique, sont assez faibles en moyenne et sont compris entre +10 et -40%, ce qui, ramené aux valeurs mesurées n'entraîne que peu d'incidence sur les conclusions quant aux teneurs mesurées.

Les figures 36 et 37 illustrent les évolutions quotidiennes des écarts relatifs à la moyenne. Si l'on fait abstraction du point élevé du cuivre (figure 36), elles se situent dans une fourchette plus ou moins stable selon les métaux de +/- 50%.

Jour du prélèvement	particules	Ecarte relatifs Quartz / Quartz										Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
		Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn						
15/05/02	-15,08	-17,44	1,93	-12,23	-11,41	-6,40	8,17	-13,57	-12,31	-12,11	-23,14	-23,29	-29,09			-22,24
16/05/02	-9,57	6,20	5,71	0,07	-9,32	6,48	-31,96	-10,99	6,06	-5,41	-48,87	-39,11	-9,20			-32,58
17/05/02	-6,55	4,96	24,43	6,44	43,24	64,70		-11,78	-21,22	-7,07		-10,71	-37,40			21,08
18/05/02	-7,63	23,87	92,23	170,67		108,60			1525,23	81,93		51,09				-60,57
19/05/02	-3,04	-20,98	-50,80	-60,43	-63,86	-17,86			-46,46	-22,14		-18,92				-27,20
20/05/02	-33,80															
21/05/02	7,35	0,93	-25,38	-11,13	-48,67	-22,24	-29,37	-17,33	-3,23	-16,28		1,17				-35,16
<b>MOYENNE</b>	<b>-8,76</b>	<b>-0,41</b>	<b>8,02</b>	<b>16,66</b>	<b>-18,00</b>	<b>22,21</b>	<b>-17,72</b>	<b>-13,42</b>	<b>241,36</b>	<b>3,16</b>	<b>-36,01</b>	<b>-6,63</b>	<b>-25,23</b>			<b>-26,11</b>

Tableau 5

Jour du prélèvement	particules	Ecarte relatifs à la moyenne										Sn	Pb	Sb	Cd	Ti
		Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn						
15/05/02	-16,31	-19,11	1,91	-13,03	-12,10	-6,61	7,85	-14,56	-13,12	-12,89	-26,17	-26,36	-34,05	ND		-25,03
16/05/02	-10,05	6,01	5,55	0,07	-9,78	6,28	-38,04	-11,63	5,88	-5,56	-64,68	-48,62	-9,64	ND		-38,91
17/05/02	-6,78	4,64	21,77	6,24	35,55	48,08	ND	-12,52	-23,74	-7,33	ND	-11,31	-46,00	ND		19,07
18/05/02	-7,93	21,33	63,12	92,09	ND	70,38	ND	ND	176,81	58,12	ND	40,69	ND	ND		-66,68
19/05/02	-3,09	-23,44	-68,09	-86,59	-93,83	-19,61	ND	ND	-60,52	-24,90	ND	-20,89	ND	ND		-31,48
20/05/02	-40,68															
21/05/02	7,09	0,92	-29,07	-11,79	-64,32	-25,02	-34,42	-18,98	-3,28	-17,72	ND	1,16	ND	ND		-42,67
<b>MOYENNE</b>	<b>-11,11</b>	<b>-1,68</b>	<b>-0,80</b>	<b>-2,17</b>	<b>-28,89</b>	<b>12,38</b>	<b>-21,63</b>	<b>-14,42</b>	<b>13,67</b>	<b>-1,71</b>	<b>-46,42</b>	<b>-10,89</b>	<b>-29,89</b>	<b>ND</b>		<b>-34,32</b>

Tableau 6

Evolution des écarts relatifs des concentrations

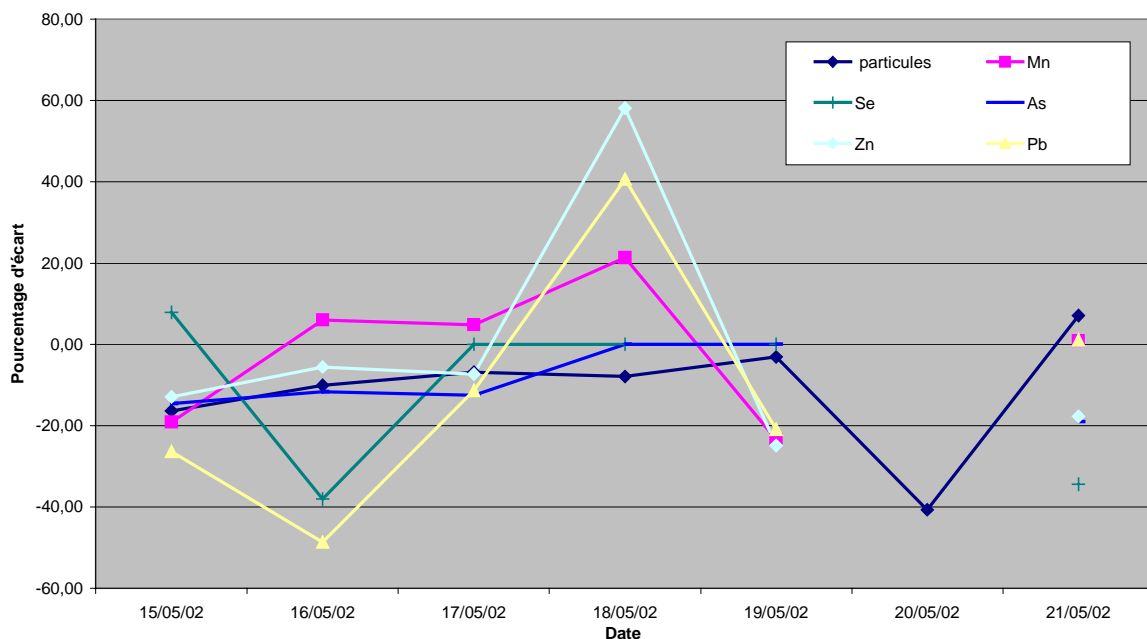


Figure 36

Evolution des écarts relatifs des concentrations

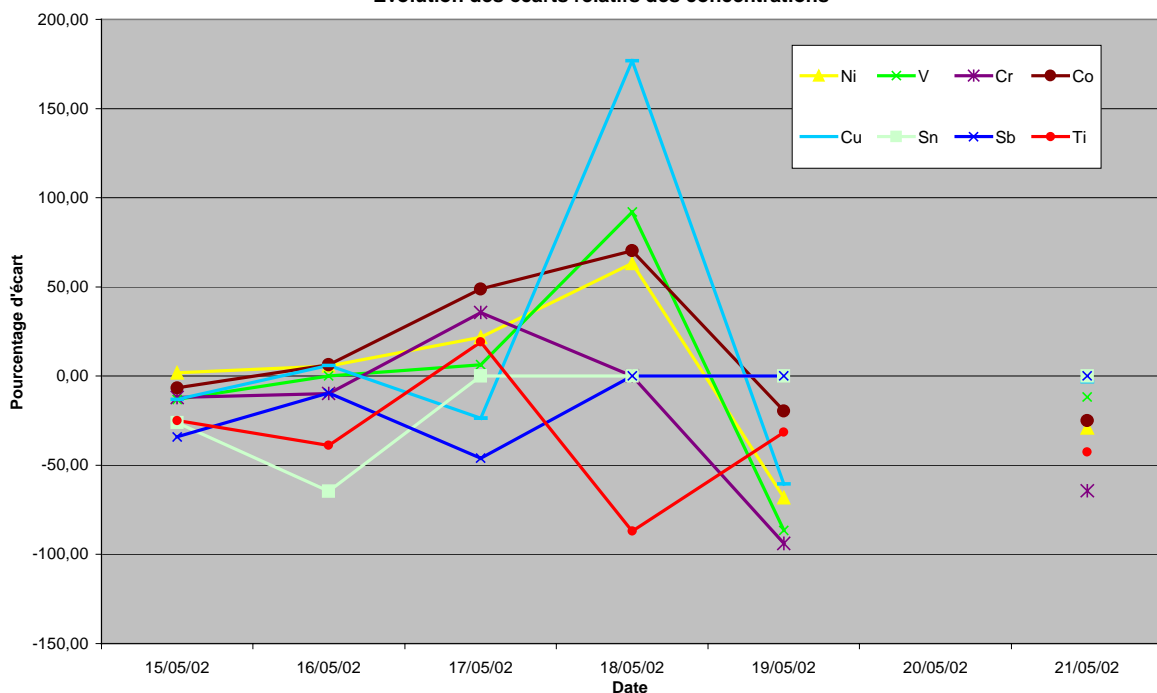
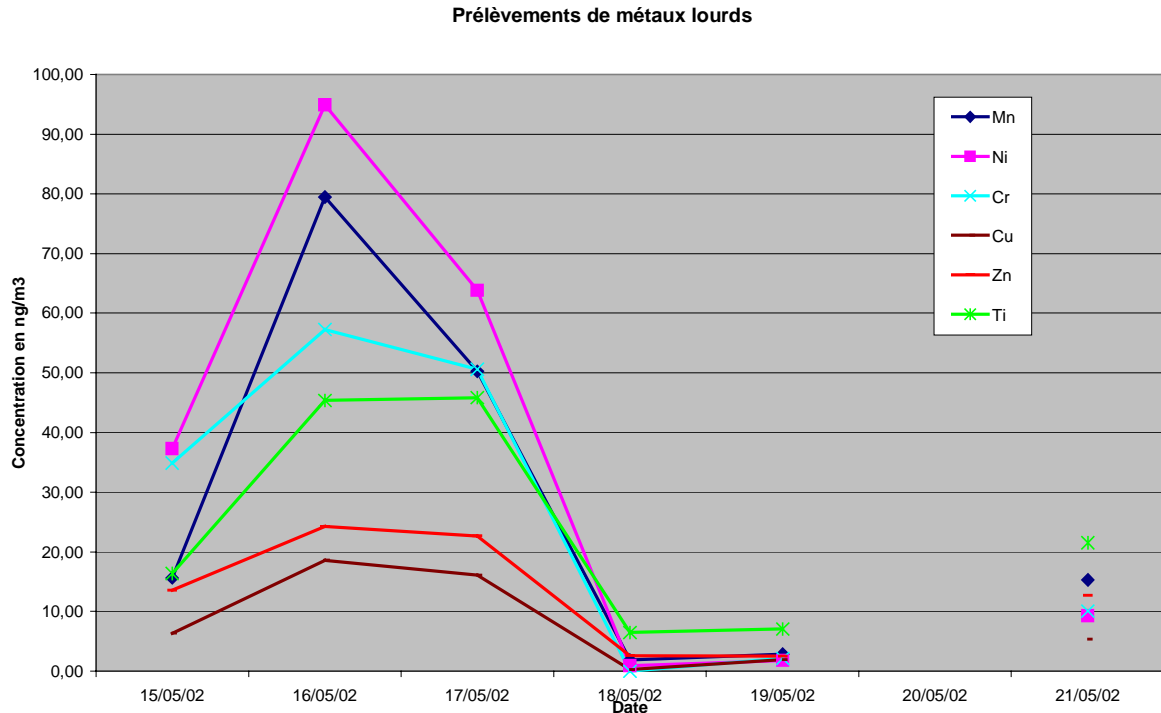


Figure 37





**Figure 38**

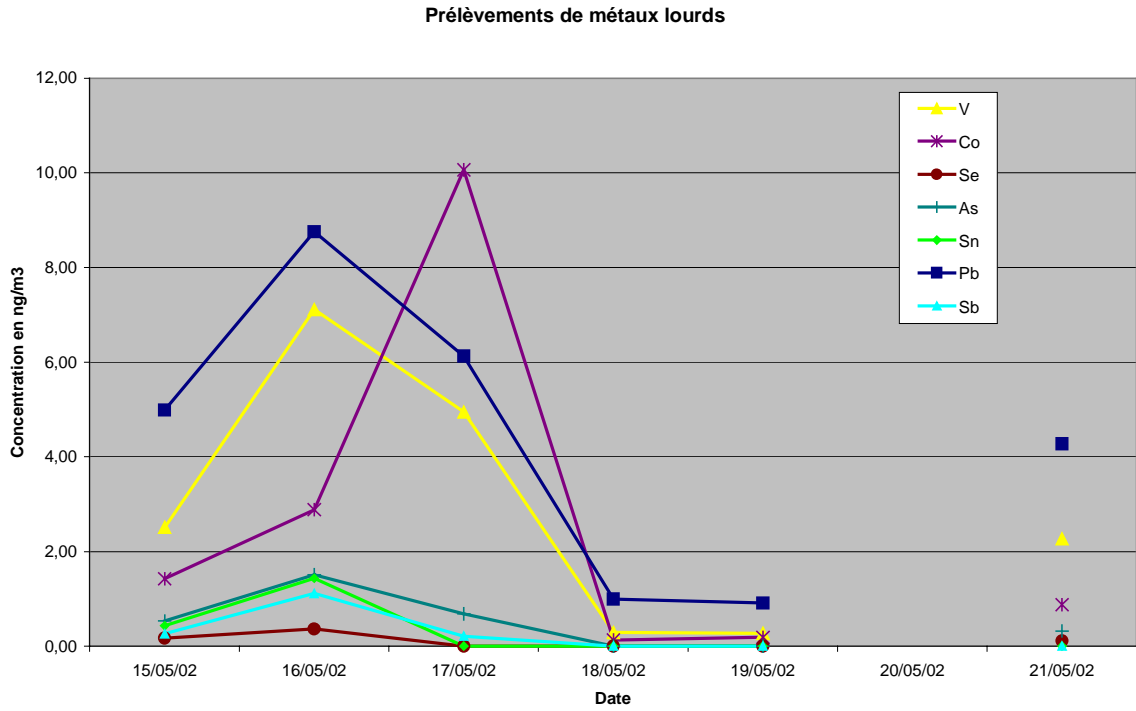
Les figures 38 et 39 illustrent les profils d'évolution des concentrations moyennes mesurées, sur les filtres quartz, et regroupés par niveau de concentration.

Les profils de concentration des différents métaux sont semblables et suivent l'évolution de la concentration particulaire. Cette similitude indique que les métaux sont corrélés entre eux et sont certainement issus d'une même source. La présence de sources de rejets de métaux lourds ne peut être mise en évidence.

Contrairement aux autres campagnes, Le zinc n'est pas l'élément prépondérant dans les prélèvements. Il est supplanté par le nickel, le manganèse, le chrome et le titane. La concentration maximale de ces éléments est respectivement de 94, 79, 57, et 45 ng/m<sup>3</sup>.

On notera que le cadmium n'a pas été détecté. Les autres métaux réglementés (As, Ni) présentent des valeurs moyennes qui sont soit inférieure aux seuils du projet de directive européenne (cas de l'arsenic) soit supérieure (cas du nickel).

Dans l'ensemble, et dans les conditions de réalisation de la campagne, les concentrations moyennes observées se répartissent entre les niveaux de sites rural et urbain si l'on s'en tient aux concentrations relevées dans la bibliographie (voir tableau bilan des concentrations ambiantes). Si l'on s'arrête aux valeurs maximales obtenues, les niveaux atteints se classent majoritairement dans la catégorie « site urbain », et « industriel » dans le cas du nickel.



**Figure 39**

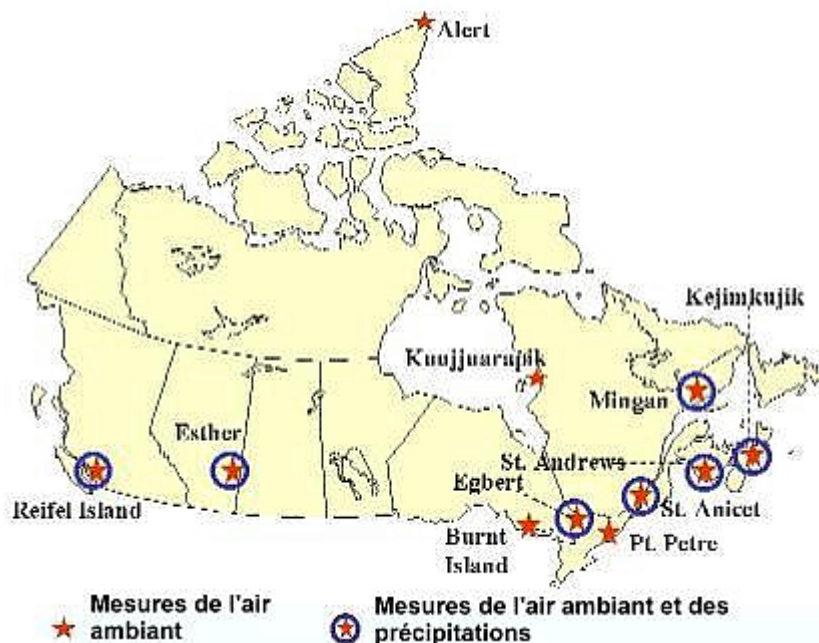
## 4. EXEMPLES INTERNATIONAUX DE MESURES DU MERCURE

La réflexion quant à la mise en place d'un suivi national du mercure gazeux peut être éclairée par l'apport d'exemples connus de suivis européens et surtout de l'exemple canadien.

Les seules mesures de mercure effectuées actuellement en Europe, le sont dans le cadre des programmes EMEP ou MOE (Mercury over Europe - projet européen en cours – 4<sup>ème</sup> PCRD) ou encore AMAP (Arctic monitoring and assessment program). Le programme EMEP s'appuie notamment sur des mesures de métaux lourds sur sites ruraux. Le mercure n'est pas considéré prioritaire dans ce programme. Les pays participant à ces mesures sont la Finlande (FMI), l'Irlande (EPA), la Norvège (NILU) et la Suède (IVL). Seule l'Irlande utilise un analyseur automatique Tekran, les autres pays mettent en œuvre des supports dorés. L'Allemagne (Umweltbundesamt) s'est jointe au réseau avec 2 stations nationales de mesures en continu. Au total, le dispositif est constitué de 8 stations fixes.

L'initiative canadienne constitue un modèle plus élaboré. Au Canada, le mercure atmosphérique provient essentiellement des centrales au charbon des Etats-Unis, et des fonderies et incinérateurs canadiens. Le mercure est surveillé en continu depuis 1995 dans le cadre du programme de lutte contre les contaminants dans le Nord.

En 1996, Environnement Canada a créé le Réseau canadien de mesure du mercure atmosphérique (CAMNet) pour acquérir une meilleure compréhension des tendances du mercure et des processus environnementaux où il intervient. Il faut disposer de plus d'information sur l'occurrence, les voies, le comportement et le devenir du mercure émis dans l'atmosphère par des sources tant naturelles qu'humaines. Le réseau vise à répondre à certaines de ces questions. À l'heure actuelle, le réseau comprend 11 stations. Leur répartition sur le territoire canadien est illustrée sur la figure suivante.



Carte du réseau d'échantillonnage CAMNet.

Les objectifs du CAMNet sont :

1. d'améliorer la compréhension des processus atmosphériques de transport, de transformation et d'extraction du mercure élémentaire et de ses composés écologiquement significatifs libérés dans l'environnement,
2. d'établir la variabilité spatiale et les tendances temporelles des concentrations de mercure dans l'atmosphère et les précipitations sur une base régionale / nationale,
3. d'identifier les principales sources ponctuelles et/ou régionales d'émissions de mercure atmosphérique,
4. de définir des concentrations de fond dans l'air ambiant dans diverses régions du pays,
5. d'étudier le transport atmosphériques transfrontalier de ce polluant et d'établir comment les valeurs au Canada se comparent à celles mesurées ailleurs,
6. de fournir des entrées et des données scientifiques pour valider les modèles numériques décrivant les voies atmosphériques et les caractéristiques des espèces de mercure libérées dans l'environnement,
7. de fournir des données scientifiques pour les futures études de santé publique et évaluation des risques faisant intervenir les aspects atmosphériques du mercure présents dans l'environnement au Canada,

A l'heure actuelle, CAMNet utilise l'analyseur Tekran 2537A, de fabrication canadienne, pour surveiller les concentrations de mercure gazeux total à chaque site du réseau.

## **5. BILAN DES CAMPAGNES DE MESURES**

---

---

### **5.1 METAUX LOURDS**

L'ensemble des principales données des campagnes de mesures est regroupé dans le tableau 7. Les valeurs de concentrations particulières sont reprises des mesures sur membrane en quartz, tandis que les concentrations métalliques sont tirées des mesures sur membrane en Goretex , excepté bien entendu la campagne de Clermont-Ferrand.

site	particules (microg/m <sup>3</sup> )	Concentrations en µg/m <sup>3</sup>													
		Mn	Ni	V	Cr	Co	Se	As	Cu	Zn	Sn	Pb	Sb	Cd	Tl
Bellegarde	44.48	5.58	1.02	1.65	0.72	0.25		1.64	6.39	11.05	0.88	4.44	0.33	0.12	
	min	0.2	0.45	0.64	0.19	0.15		1.64	0.61	1.77	0.11	0.34	0.06	0.06	
	max	16.93	1.71	3.11	1.32	0.44		1.64	12.87	26.45	1.26	10.01	1.09	0.17	
St-Jean de Mauressou	33.22	6.05	3.80	6.31	0.61	0.25		1.15	6.79	17.80	0.32	4.59	0.59	0.20	
	min	2.20	2.23	2.84	0.26	0.19		0.79	2.81	2.57	0.14	1.33	0.30	0.10	
	max	17.26	6.47	17.61	1.46	0.26		1.65	12.15	33.07	0.67	7.26	0.86	0.42	
Toulon (été)	29.43	6.03	2.79	4.24	1.42	0.18			15.45	31.51	0.57	9.16	1.12	0.15	
	min	4.64	0.87	0.79	0.56	0.11			5.24	11.44	0.14	2.60	0.19	0.06	
	max	12.24	12.40	9.87	4.40	0.26			33.95	62.25	1.66	14.31	2.86	1.30	
Toulon (hiver)	38.25	6.43	3.57	5.72	2.10	0.27	0.24	0.19	18.57	72.12	2.20	16.32	4.42	0.74	5.79
	min	0.74	0.10	0.59	0.24	0.11	0.17	0.06	6.26	5.70	0.80	3.36	0.77	0.16	0.34
	max	12.92	13.12	15.90	5.66	0.74	0.35	0.37	36.53	267.22	5.87	36.13	16.04	1.70	11.72
Charbourg	22.54	2.46	1.42	4.37	0.39		0.23	0.96	6.16	16.16	0.16	6.07	0.67	0.11	1.36
	min	0.60	0.53	1.02	0.03		0.22	0.23	3.81	3.73	0.07	0.26	0.18	0.06	0.71
	max	7.61	3.55	9.57	0.62		0.23	3.94	17.34	36.11	0.30	16.70	2.46	0.16	6.80
La mure	38.76	9.07	2.08	2.77	1.61	0.12	0.26	0.40	9.65	46.61	1.16	14.49	1.88	0.19	4.68
	min	1.28	0.96	1.34	0.30	0.08	0.18	0.30	1.65	4.21	0.15	3.64	0.60	0.06	1.88
	max	26.63	3.81	4.53	3.51	0.22	0.45	0.36	32.70	91.39	1.67	30.82	3.30	0.42	7.56
Clement-Id	33.36	24.03	30.05	2.50	26.06	2.34	0.17	0.62	7.08	11.43	0.63	3.82	0.53		20.90
	min	1.66	0.93	0.07	1.32	0.13	0.06	0.07	0.29	1.60	0.43	0.69	0.21		3.51
	max	79.47	94.94	7.11	97.29	10.06	0.36	1.31	18.05	24.27	1.44	6.75	1.12		45.69

Tableau 7

## 5.2 MERCURE

Au terme de 4 années d'études, nous avons réalisé 28 campagnes sur des sites ruraux, urbains, et de proximité industrielle. Dans le cas de ces dernières, nous avons recherché avec l'aide des AASQAs les industries a priori émettrices de mercure à savoir les UIOM, l'industrie chlore/soude, l'ensemble des activités métallurgiques (fonderie notamment). Les résultats compilés de ces campagnes sont présentés ci-dessous.

Typologie du site	Ville	Durée de la campagne	Minimum (ng/m3)	Maximum (ng/m3)	Moyenne (ng/m3)	Ecartype	Ecartype relatif (%)	Observations
rural (site de fond) hiver	Cusy	7 jours	1,31	2,07	1,61	0,11	6,69	absence de pics
rural (site de fond) été	Cusy	12 jours	1,16	3,47	2,11	0,27	12,83	bruit de fond peu stable
rural (site de fond)	Evreux	7 jours	1,11	1,85	1,44	0,10	6,98	absence de pics
rural	Carhaix	19 jours	0,00	3,68	1,04	0,24	22,93	bruit de fond stable
rural	Carhaix	4 jours	0,00	1,79	1,01	0,28	27,42	bruit de fond stable
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Verneuil	8 jours	1,57	23,45	2,20	0,81	36,80	quelques pics
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Villers	10 jours	1,64	10,65	3,43	1,31	38,28	bruit de fond peu stable, présence de pics
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Villers	8 jours	1,48	18,47	2,38	1,08	45,19	quelques pics
rural (proximité UIOM et industrie chimique)	Nogent	7 jours	1,67	9,18	2,79	2,04	73,02	bruit de fond peu stable, présence de pics
bord de mer (zone industrielle distante)	ouistreham	18 jours	1,68	<b>35,91</b>	2,60	1,07	41,37	pics peu nombreux
urbain (site de fond)	Amiens	4 jours	0,13	9,41	4,14	1,64	39,48	absence de pic
urbain de fond	Caen	15 jours	1,49	11,54	2,08	0,56	26,92	bruit de fond stable, quelques pics
urbain de fond	Le Mans	18 jours	0,00	<b>198,87</b>	1,62	4,30	265,91	bruit de fond assez stable, plusieurs pics intenses
urbain (proximité UIOM) hiver	Chambery	8 jours	1,36	6,27	1,89	0,44	23,10	quelques pics, profil NO similaire
urbain (proximité UIOM) été	Chambery	9 jours	1,51	6,49	1,91	0,25	13,35	bruit de fond stable, peu de pics
urbain (proximité industrielle et cimenterie)	Ranville	15 jours	1,13	<b>242,63</b>	2,20	5,19	235,45	bruit de fond stable, quelques pics importants
urbain (proximité trafic routier)	Caen	15 jours	1,63	10,70	2,08	0,52	25,17	bruit de fond stable, quelques pics peu importants

Typologie du site	Ville	Durée de la campagne	Minimum (ng/m3)	Maximum (ng/m3)	Moyenne (ng/m3)	Ecartype	Ecartype relatif (%)	Observations
industriel (production Chlore/cathode Hg)	Thann	9 jours	2,06	<b>1036,00</b>	53,43	103,44	193,60	très nombreux pics importants
proximité industrielle (UIOM, traitement piles Hg, traitement)	Le Havre	8 jours	1,46	7,84	2,25	0,66	29,19	quelques pics peu intenses
proximité industrielle (activité métallurgique)	Toulouse	12 jours	1,24	<b>1066,00</b>	4,19	23,42	559,25	bruit de fond stable, quelques pics importants
proximité industrielle (activités métallurgiques)	Viviez	7 jours	1,30	14,27	2,06	0,59	28,58	bruit de fond stable, quelques pics, profil PM10 similaire
proximité industrielle (production Chlore/cathode)	Grenoble	11 jours	1,81	<b>95,78</b>	8,57	10,79	125,96	nombreux pics intenses
proximité industrielle (UIOM)	Grenoble	7 jours	1,71	11,51	3,43	1,27	37,12	bruit de fond instable, nombreux pics de faible intensité
proximité industrie métallurgique	St jean de Maurienne	14 jours	0,00	9,02	1,28	0,65	50,63	quelques pics peu intenses
proximité industrielle (activité métallurgique)	Clermont-Fd	7 jours	0,84	8,20	4,43	1,46	33,05	absence de bruit de fond, pics larges peu nombreux, de faible intensité
proximité industrielle (activité métallurgique)	Cherbourg	10 jours	0,85	3,67	1,55	0,33	20,97	bruit de fond stable, quelques pics de faible importance
proximité industrie métallurgique et incinérateur	Bellegarde	14 jours	0,00	2,34	1,17	0,37	31,96	absence de pics, bruit de fond stable
cabinet dentaire	Creil	12 jours	15,99	<b>1850,00</b>	265,85	234,68	88,27	nombreux pics très intenses

Les résultats sont classés suivant la typologie des sites et les concentrations a priori croissantes. Les valeurs mini et maxi sont ponctuelles (pas de temps des mesures : 5 min). Une couleur a été affectée à chaque typologie.

Au regard de ces informations recueillies, se pose la question de la mise en place d'un dispositif national de suivi du mercure atmosphérique. Nous savons désormais que les moyens de mesures précis et fiables existent, qu'ils soient manuels avec la technique de piégeage sur support doré, ou automatisés avec les analyseurs en continu. Les campagnes effectuées et les données recueillies constituent la base de réflexion d'un système de mesures des concentrations ambiantes. Elles ont permis de chiffrer les niveaux de concentrations sur l'ensemble du territoire pour divers types de sites, et notamment d'apporter une vision ponctuelle des profils de rejets des émetteurs identifiés, de mettre en évidence la présence d'autres émetteurs de taille sans doute réduite, et de caractériser les niveaux de fond nationaux.

**6. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation précise</b>	<b>Nb/N° pages</b>
1	Campagne de Cherbourg - Comparaison des concentrations mesurées selon la nature du filtre	5 pages
2	Campagne du Mans - Comparaison des concentrations mesurées selon la nature du filtre	6 pages
3	Campagne de Toulon - Comparaison des concentrations mesurées selon la nature du filtre	6 pages
4	Campagne de Clermont-Ferrand - Comparaison des concentrations mesurées sur filtre quartz	6 pages



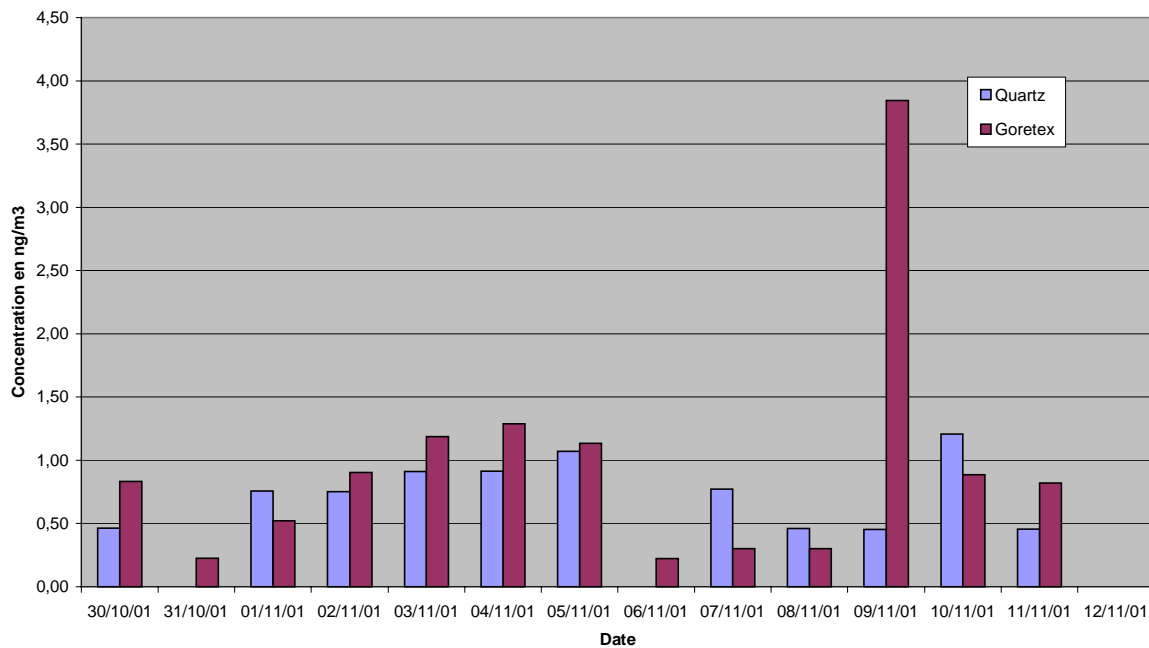
## **ANNEXE 1**

### **CAMPAGNE DE CHERBOURG**

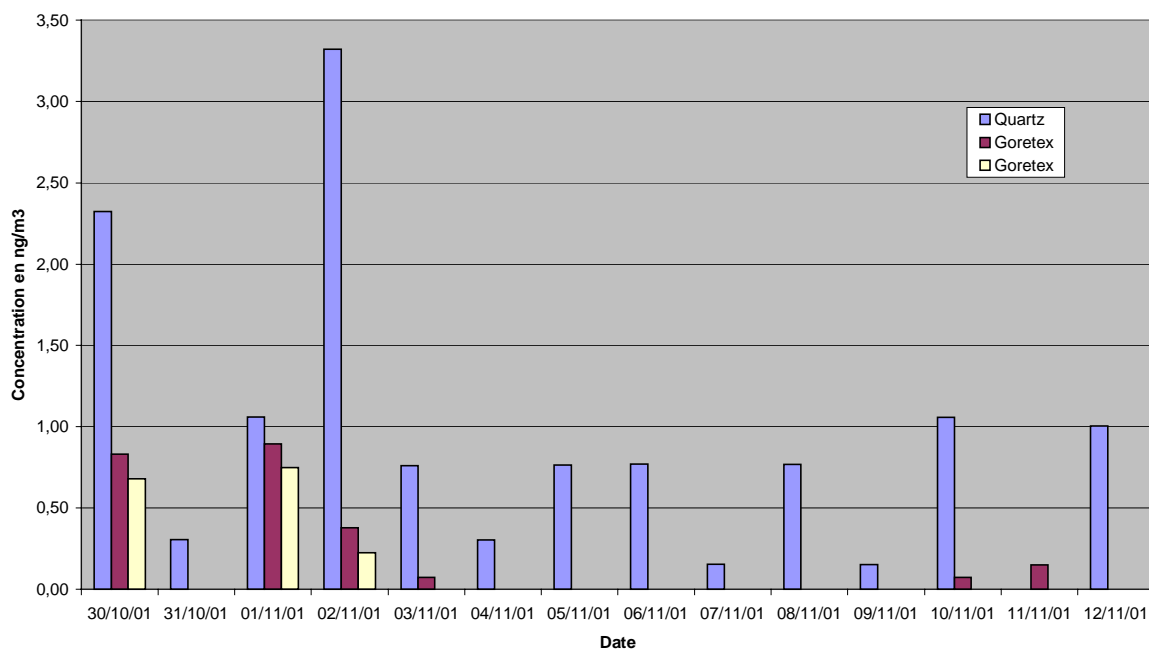
Comparaison des concentrations mesurées selon la nature du filtre

(5 pages)

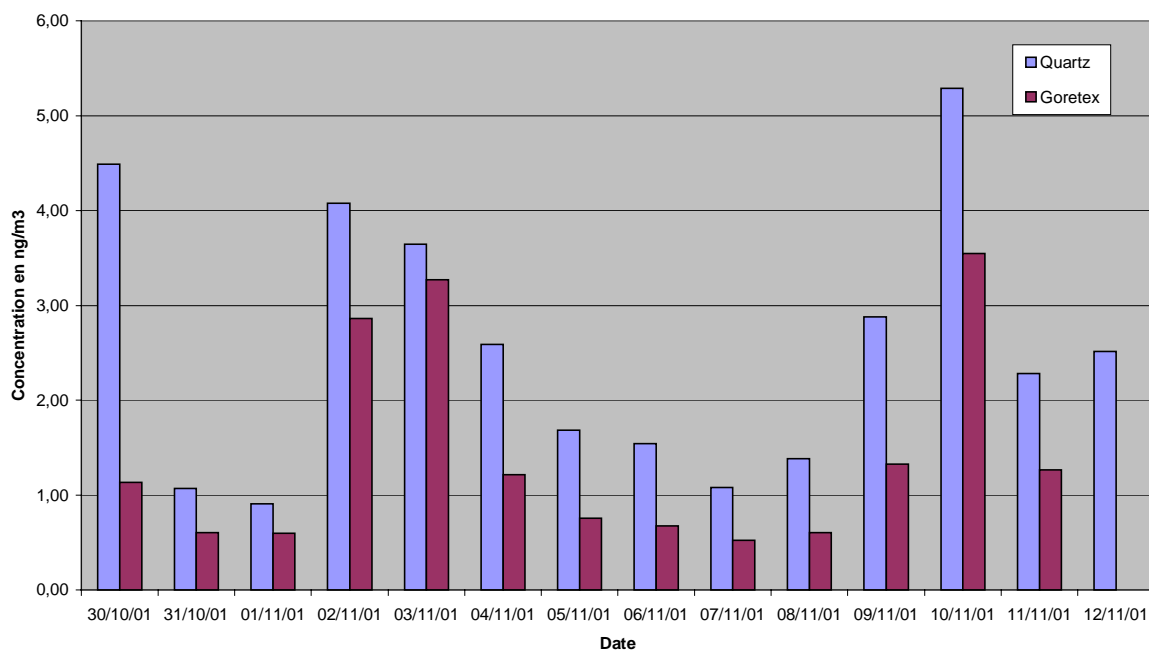
Comparaison des mesures - Arsenic



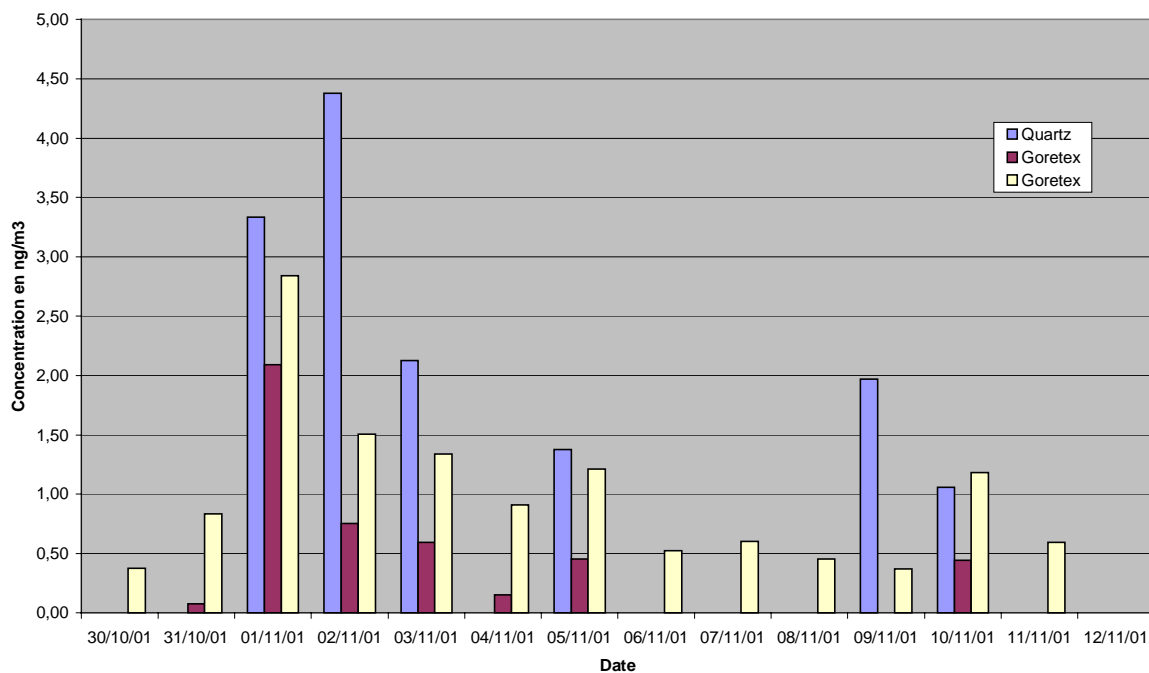
Comparaison des mesures - Chrome



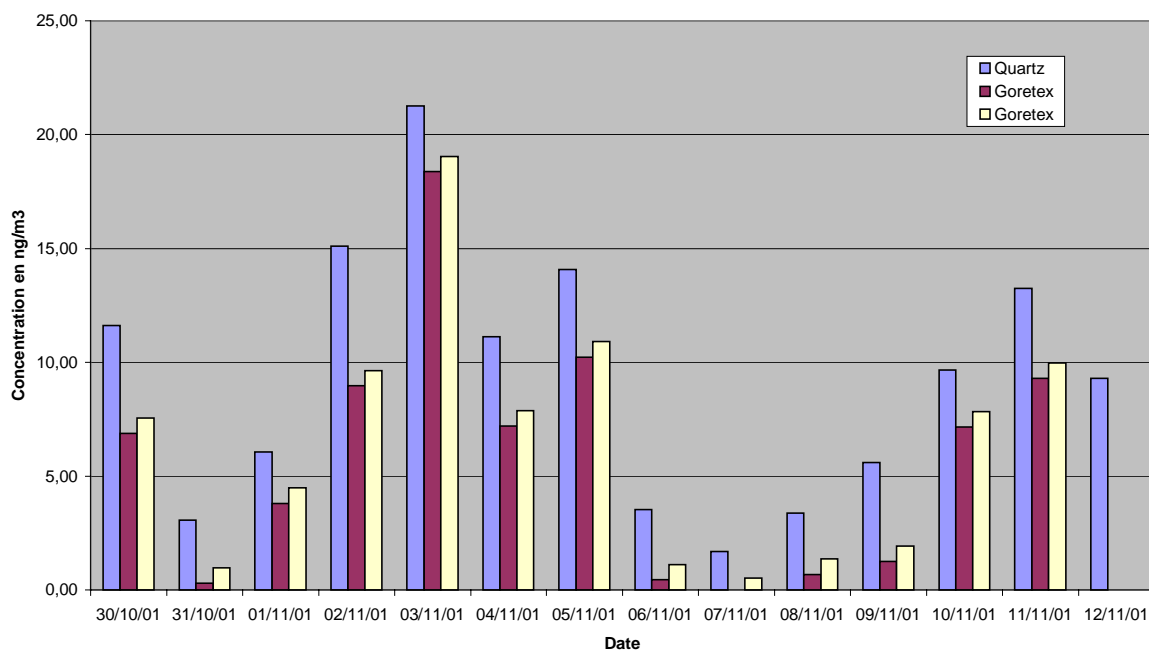
Comparaison des mesures - Nickel



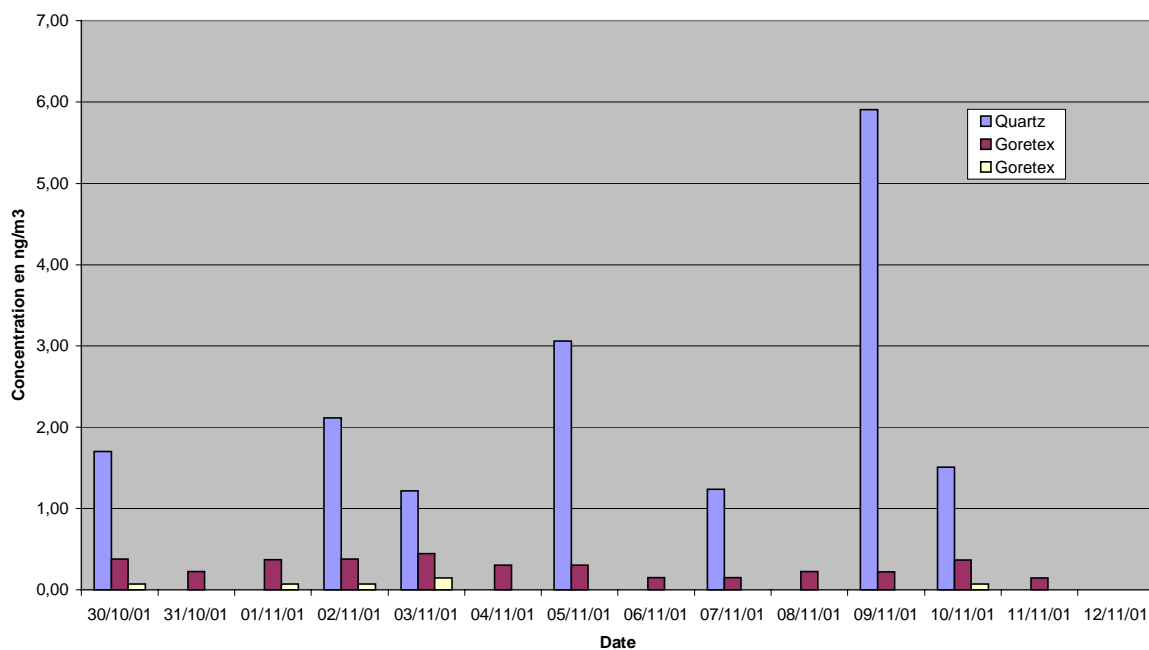
Comparaison des mesures - Antimoine



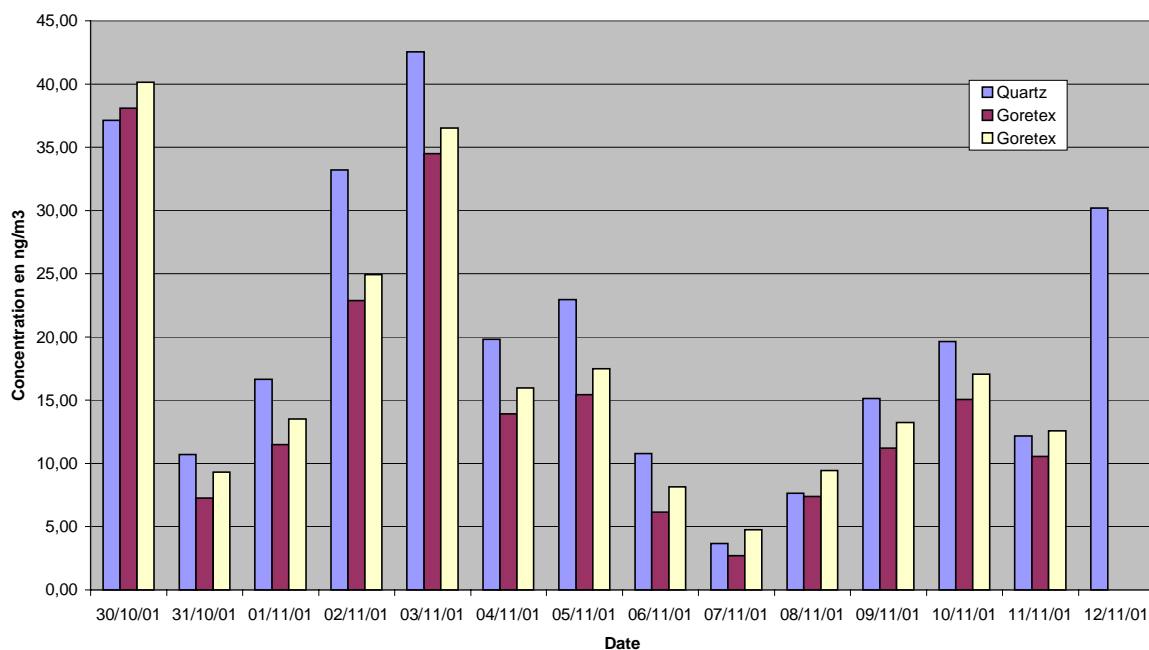
Comparaison des mesures - Plomb



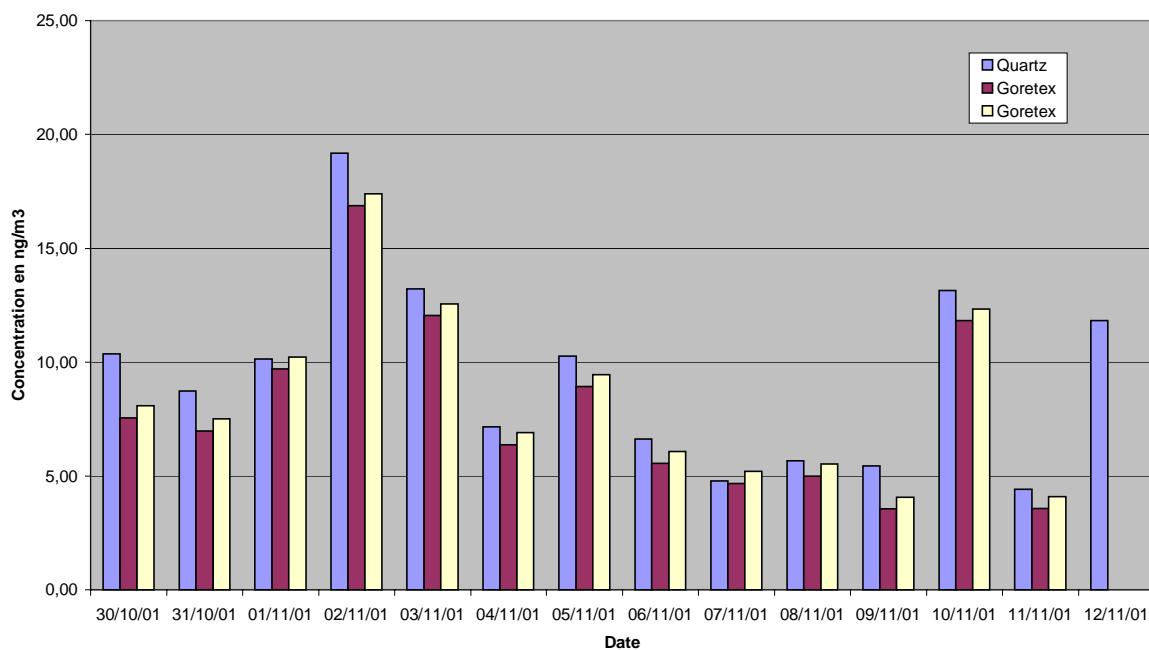
Comparaison des mesures - Etain



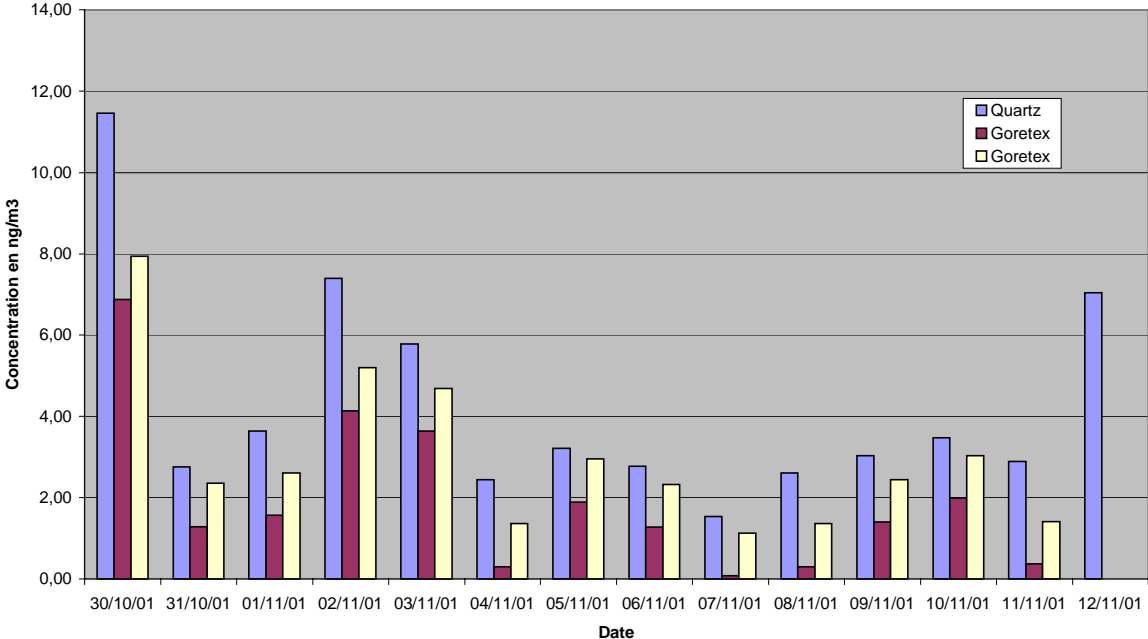
Comparaison des mesures - Zinc



Comparaison des mesures - Cuivre



Comparaison des mesures - Manganèse



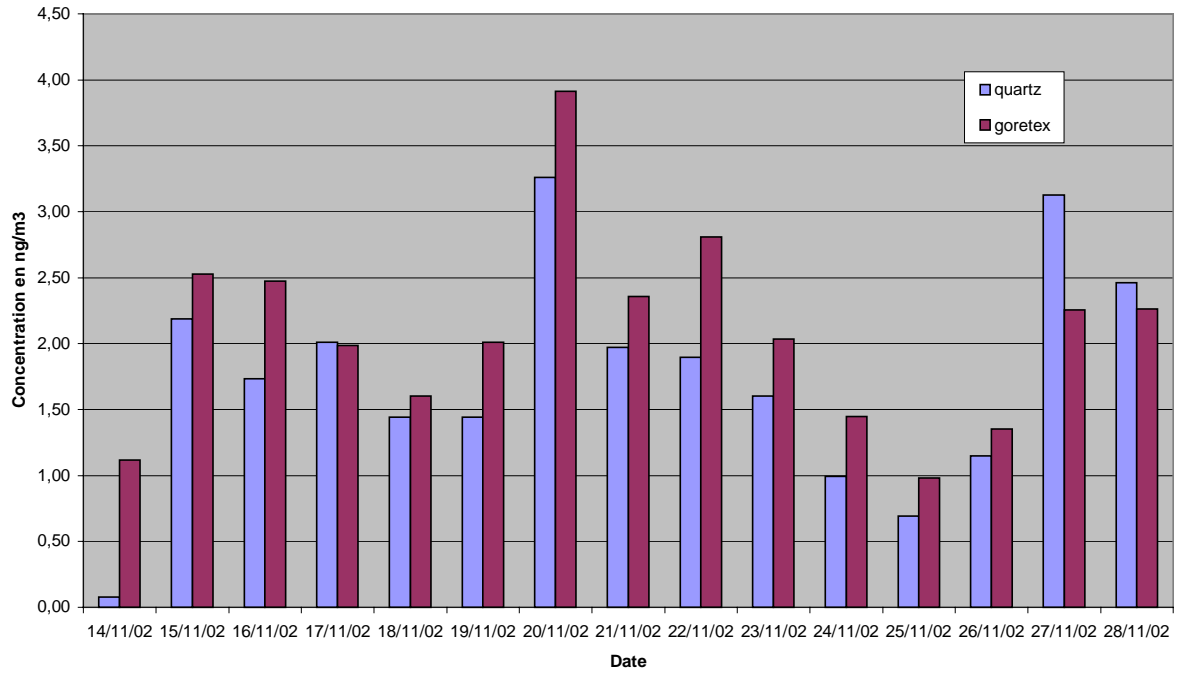
## **ANNEXE 2**

### **CAMPAGNE DU MANS**

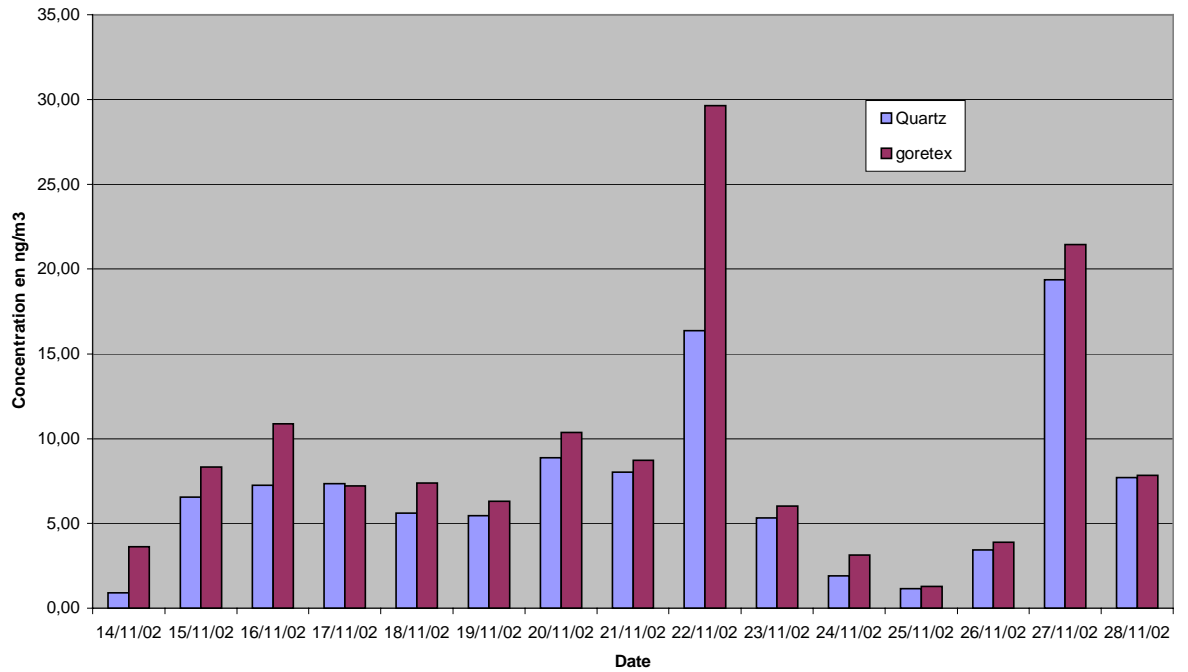
Comparaison des concentrations mesurées selon la nature du filtre

(6 pages)

Comparaison des mesures - Nickel

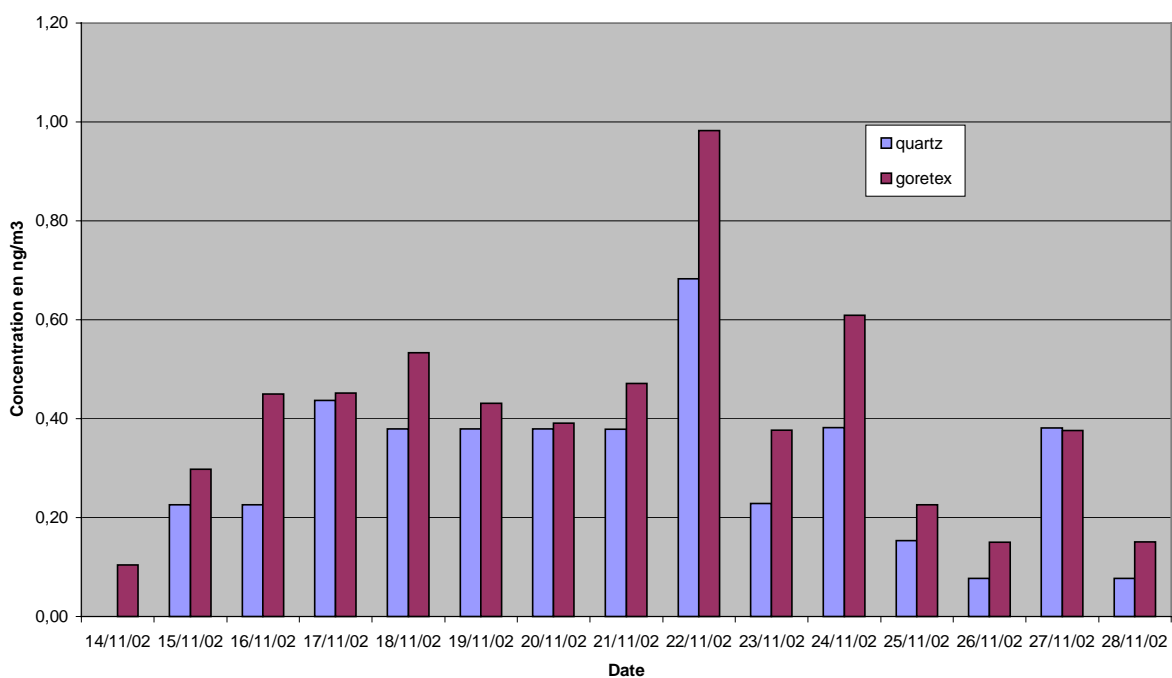


Comparaison des mesures - Manganèse

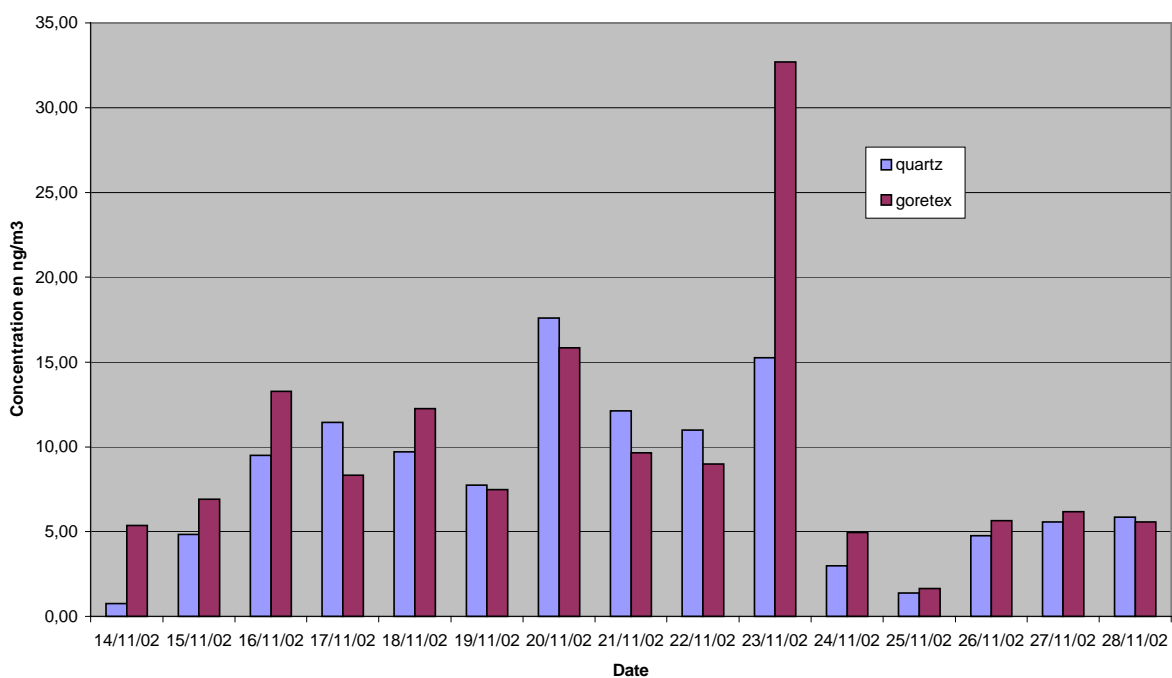




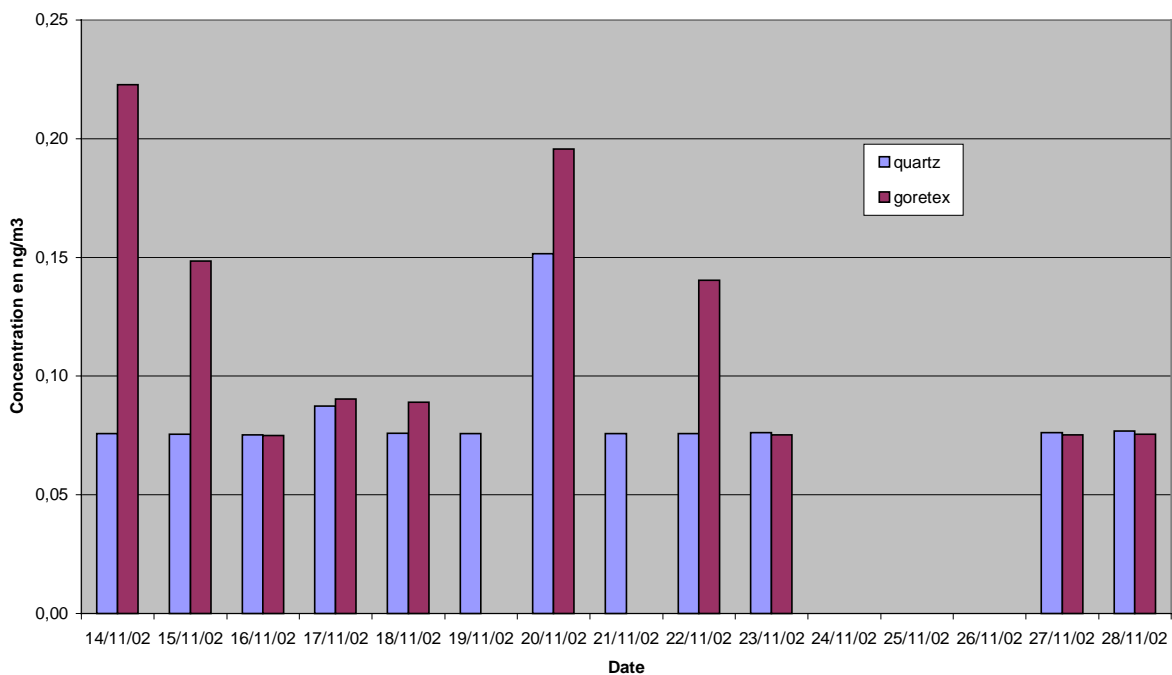
Comparaison des mesures - Arsenic



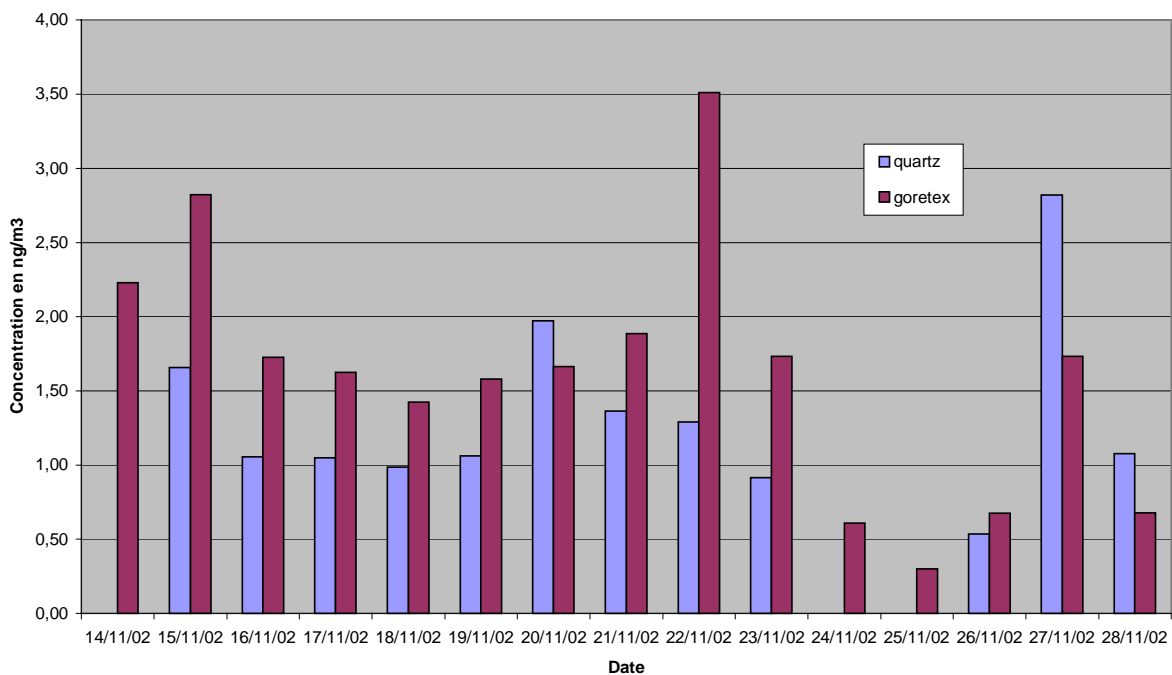
Comparaison des mesures - Cuivre



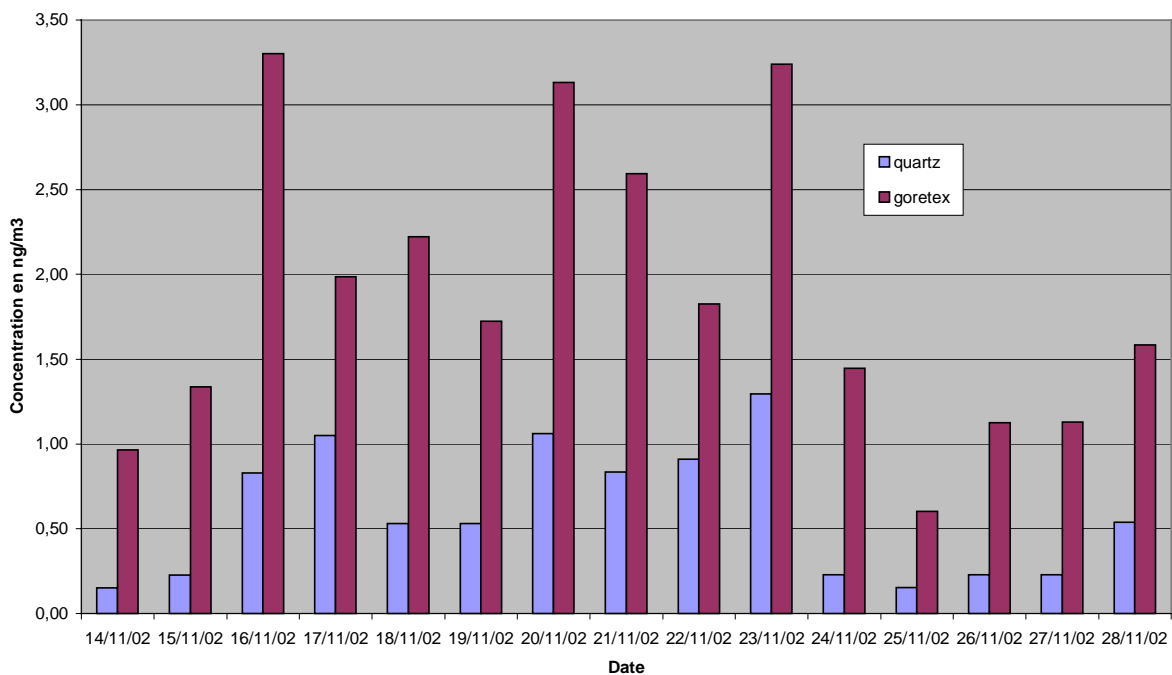
Comparaison des mesures - Cobalt



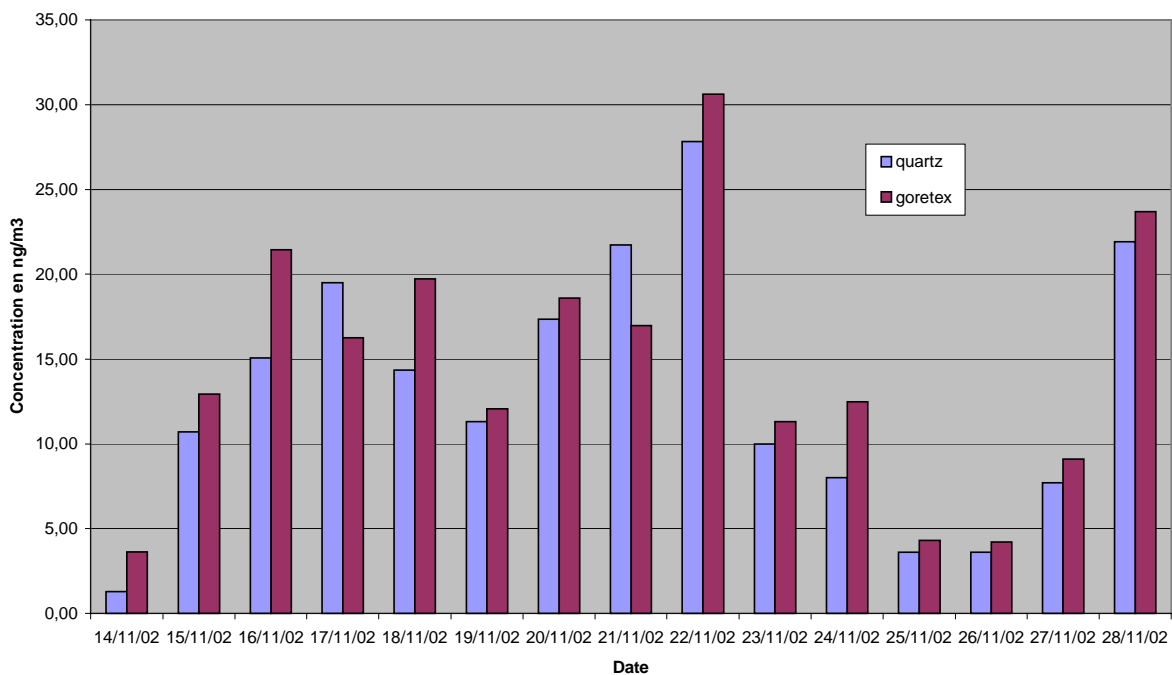
Comparaison des mesures - Chrome



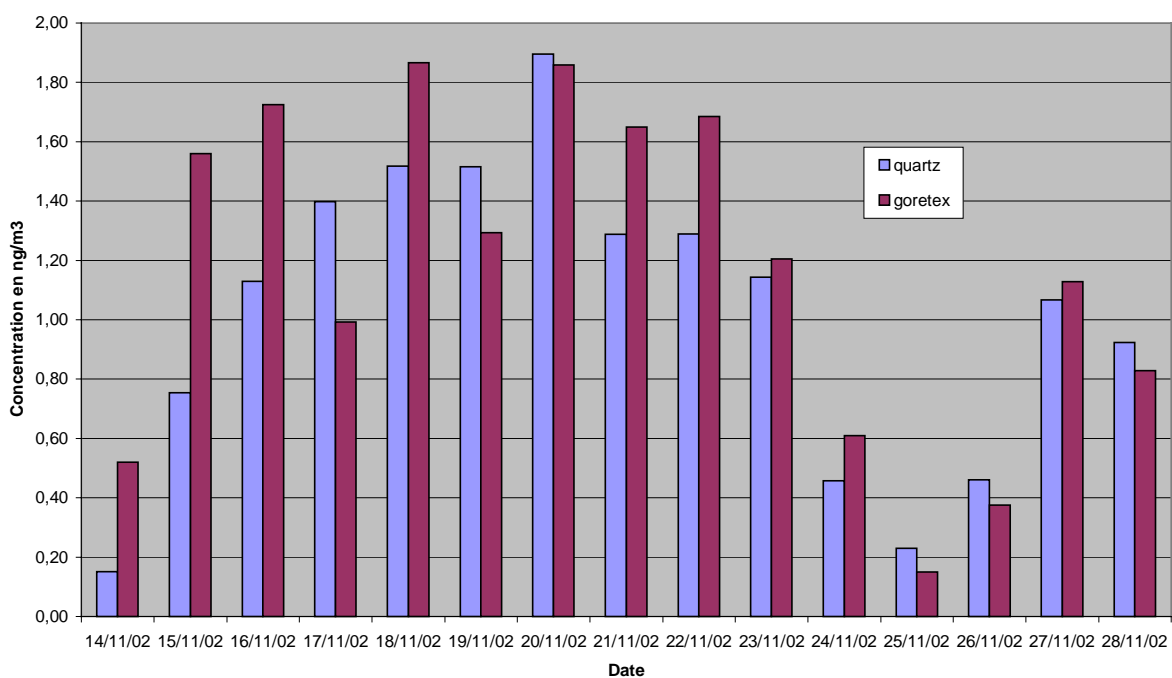
Comparaison des mesures - Antimoine



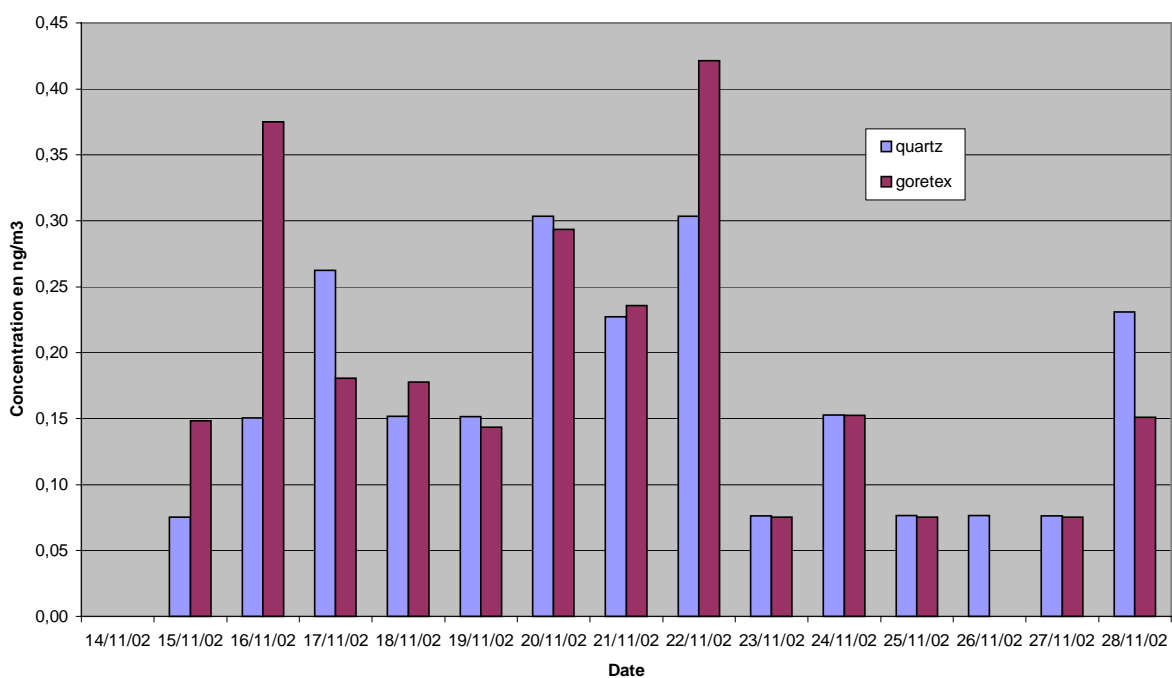
Comparaison des mesures - Plomb



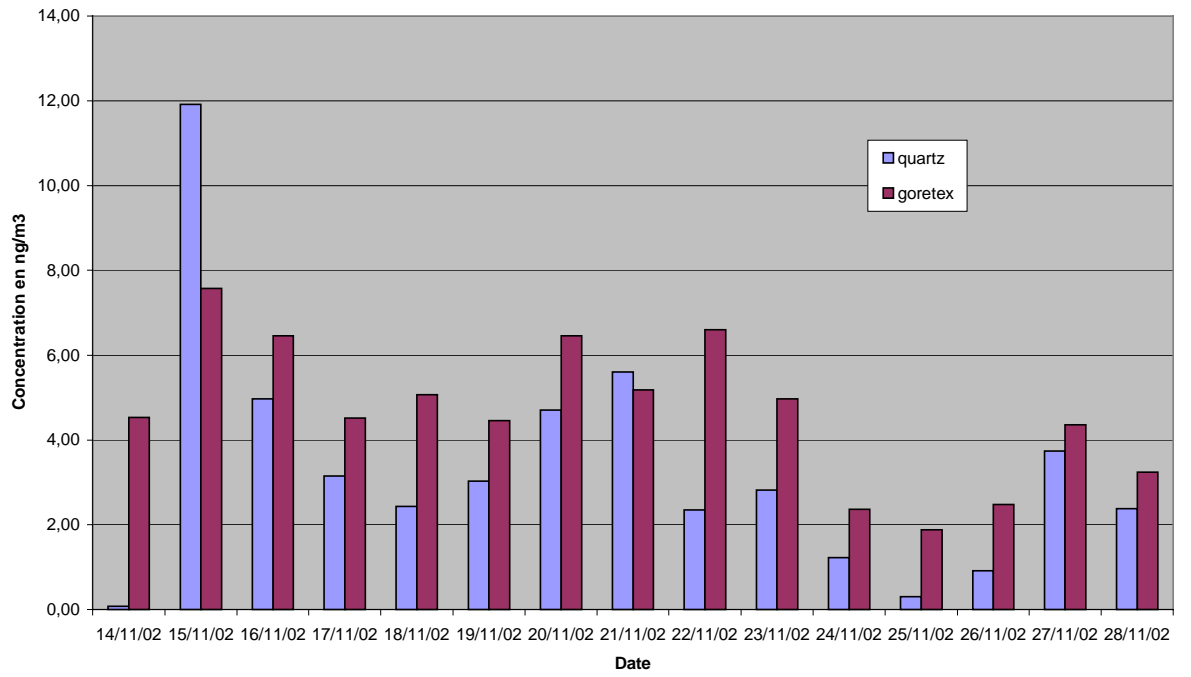
Comparaison des mesures - Etain



Comparaison des mesures - Cadmium



Comparaison des mesures - Titane



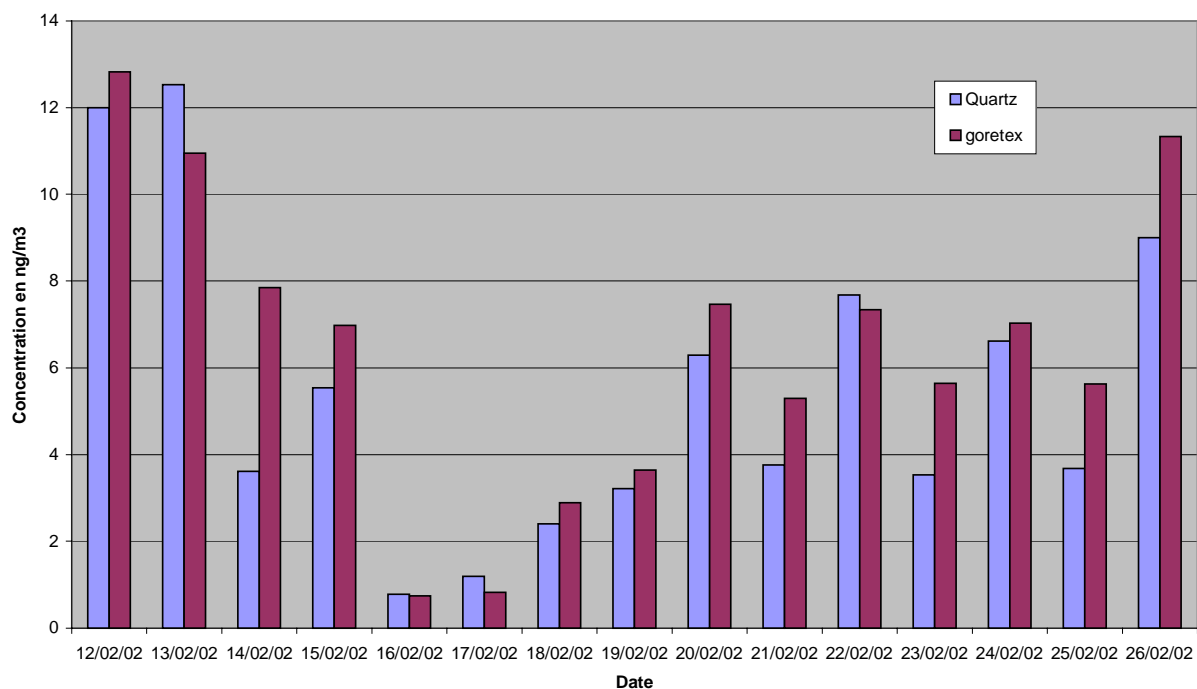
## **ANNEXE 3**

### **CAMPAGNE DE TOULON**

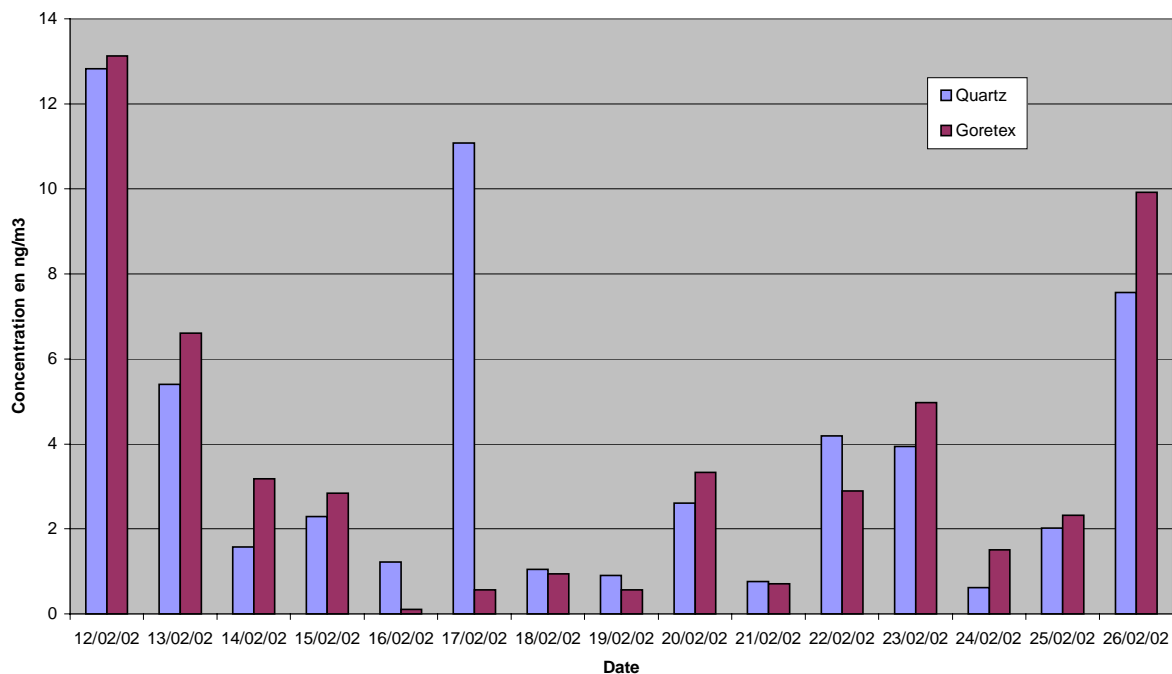
Comparaison des concentrations mesurées selon la nature du filtre

(6 pages)

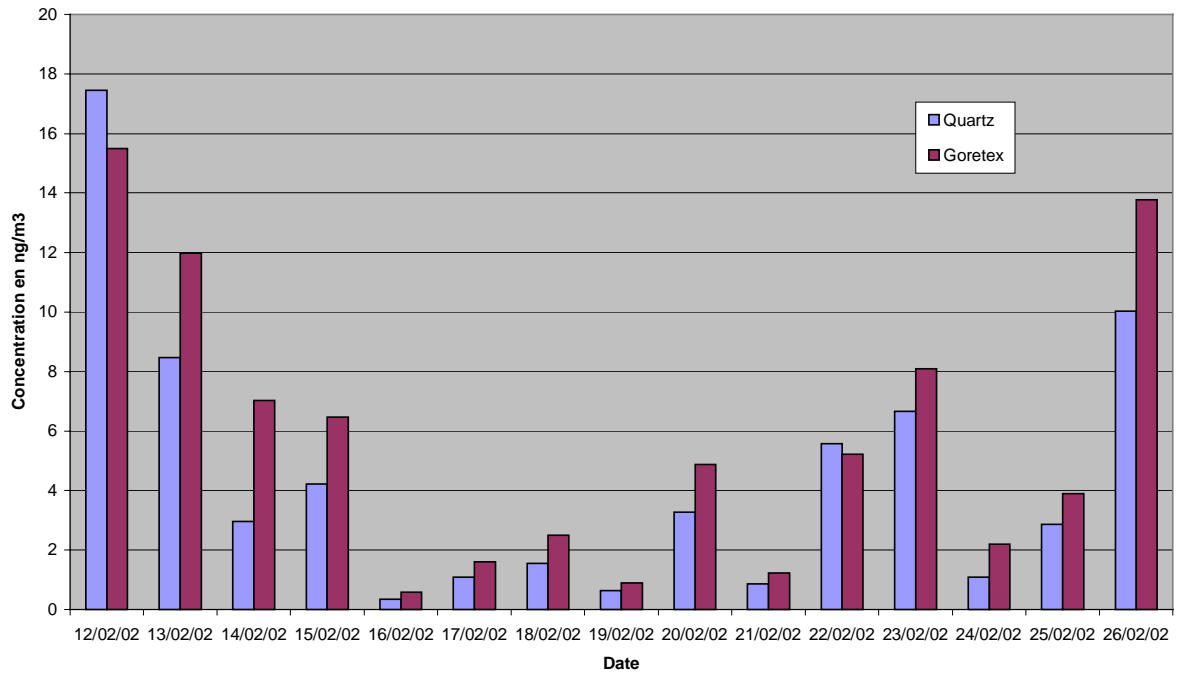
Comparaison des mesures - Manganèse



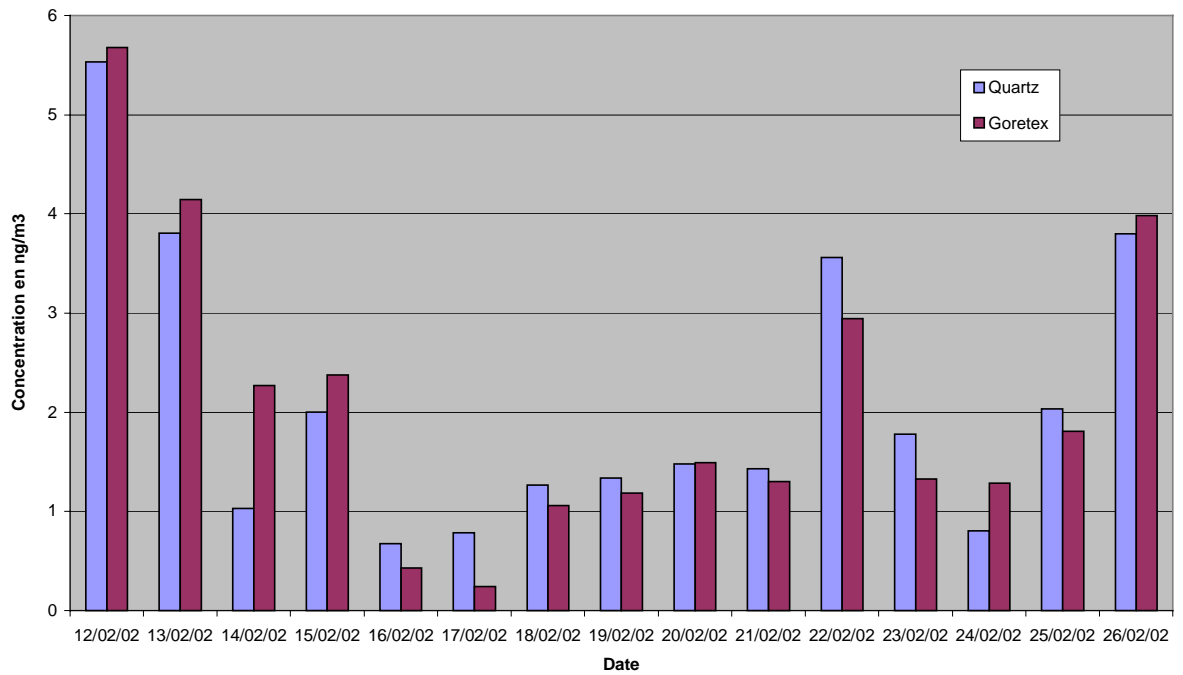
Comparaison des mesures - Nickel



Comparaison des mesures - Vanadium

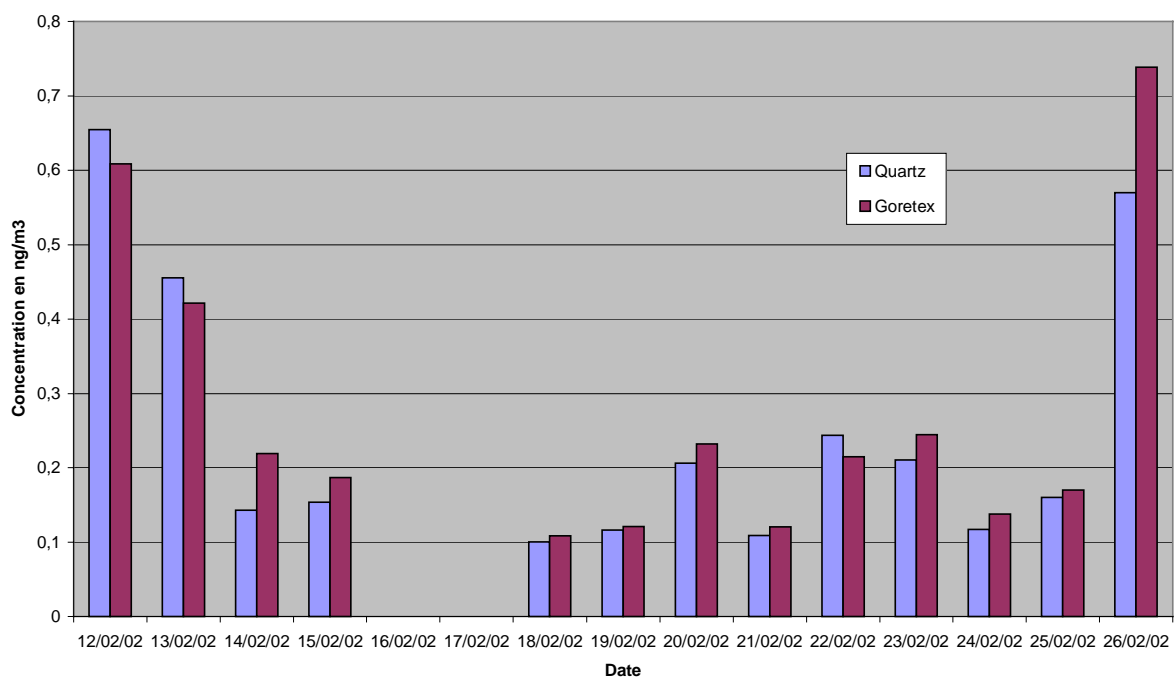


Comparaison des mesures - Chrome

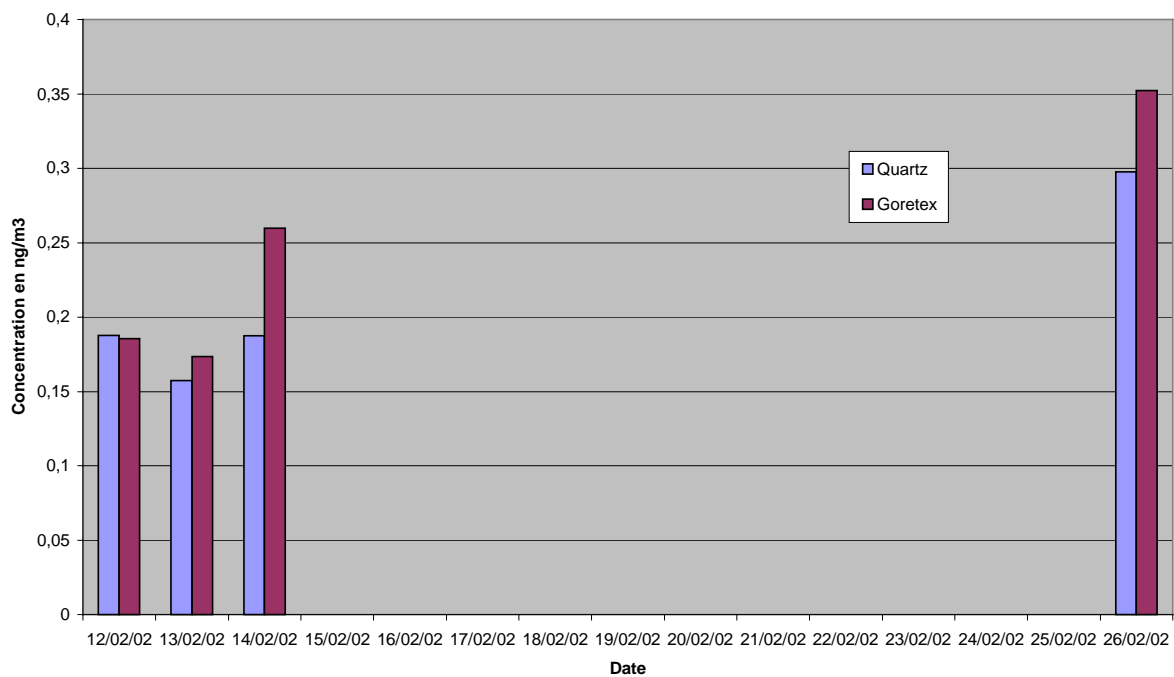




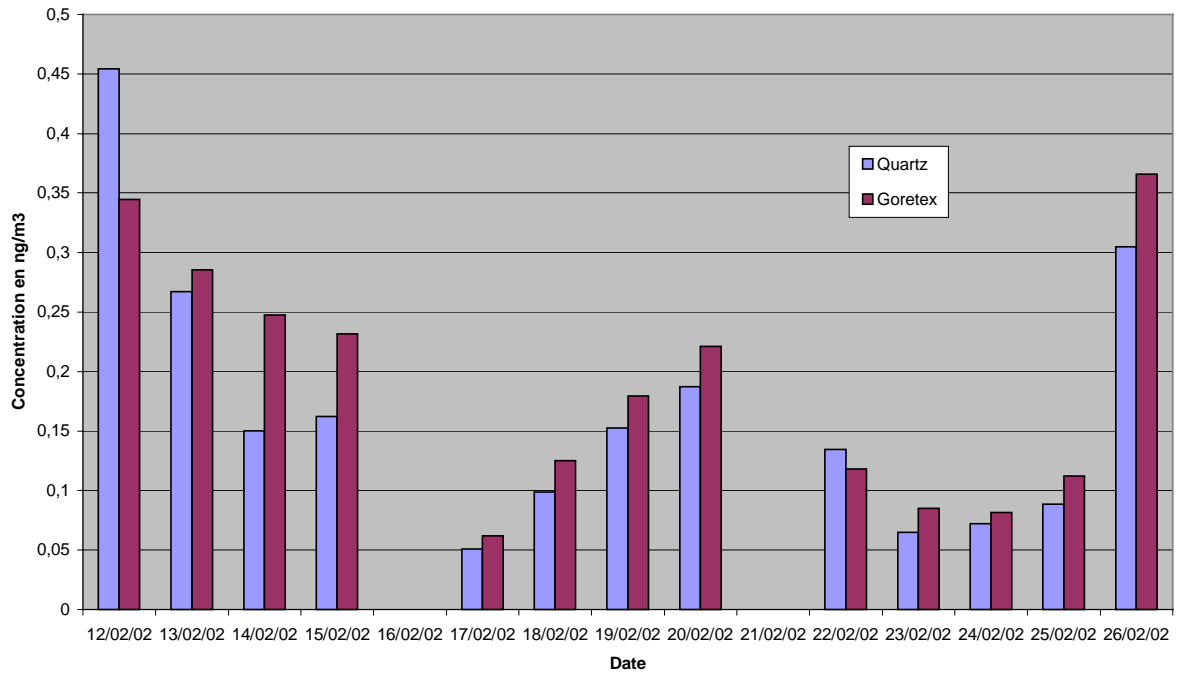
Comparaison des mesures - Cobalt



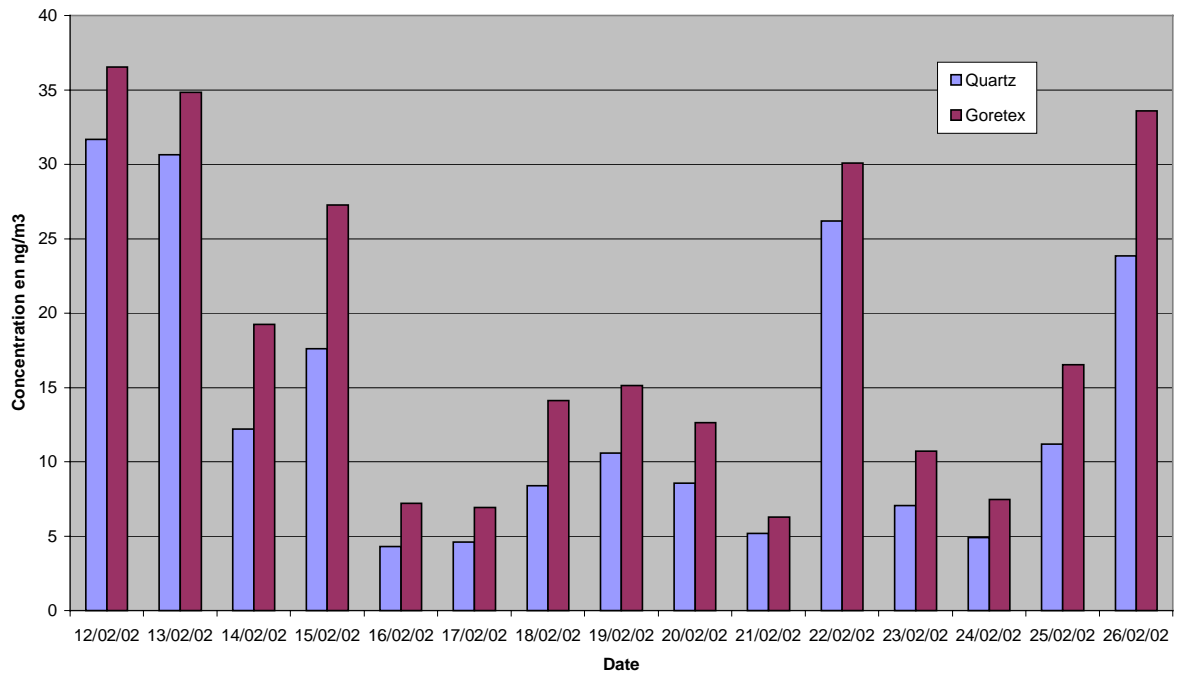
Comparaison des mesures - Selenium



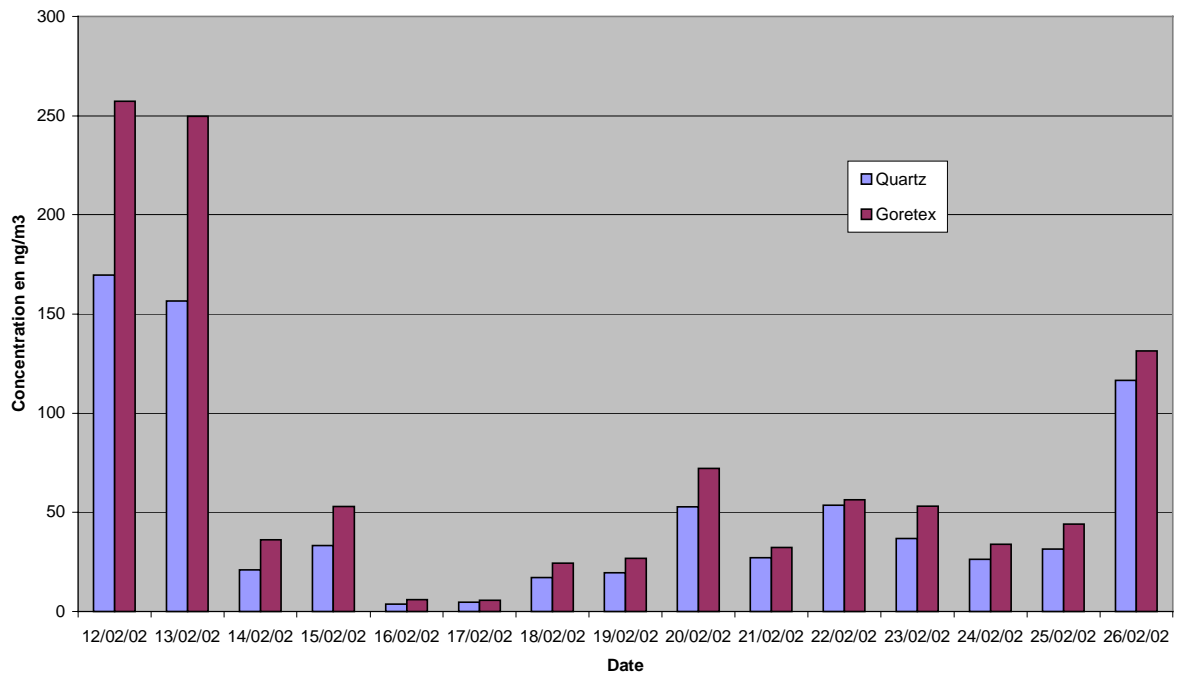
Comparaison des mesures - Arsenic



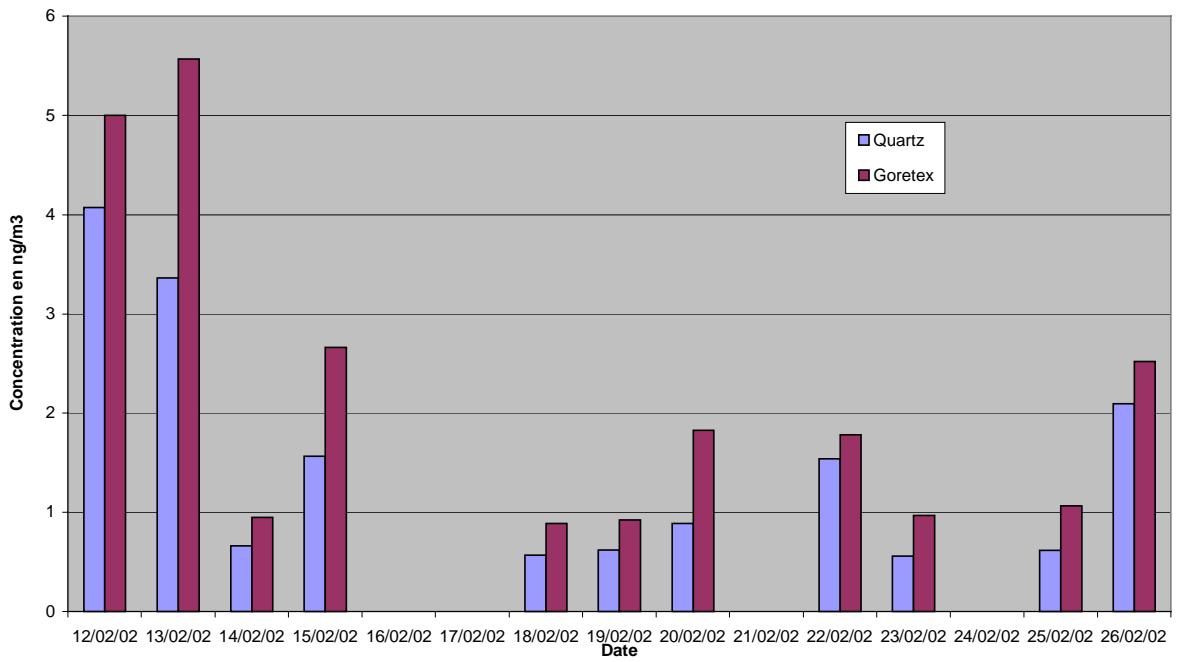
Comparaison des mesures - Cuivre



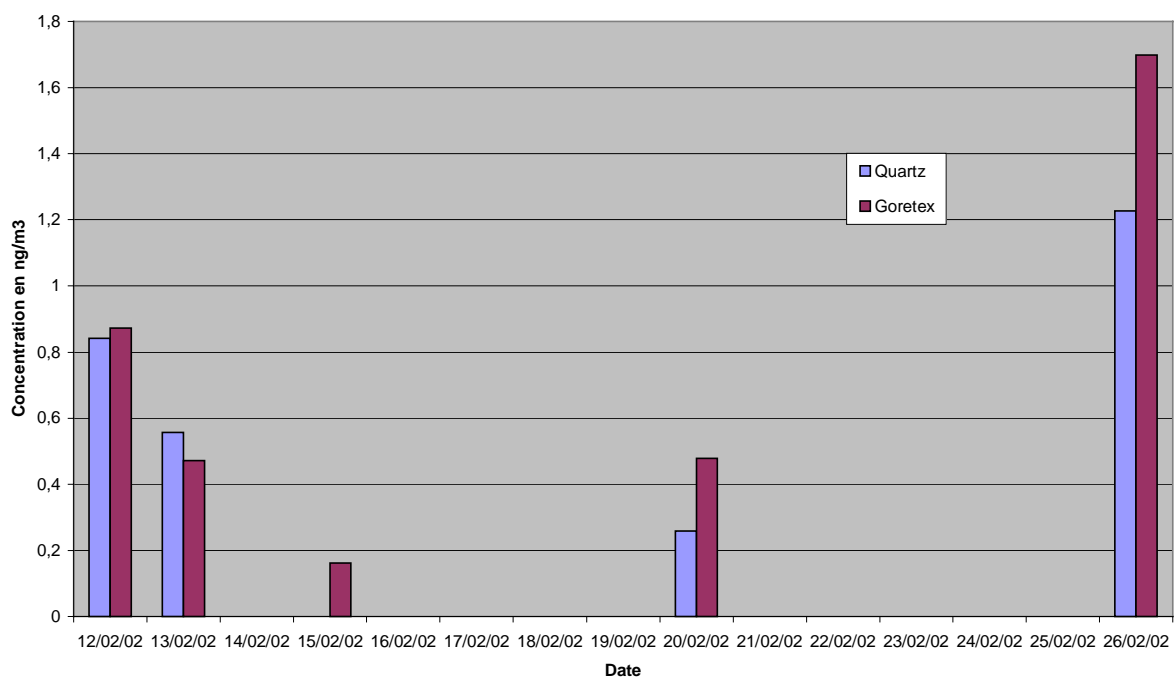
Comparaison des mesures - Zinc



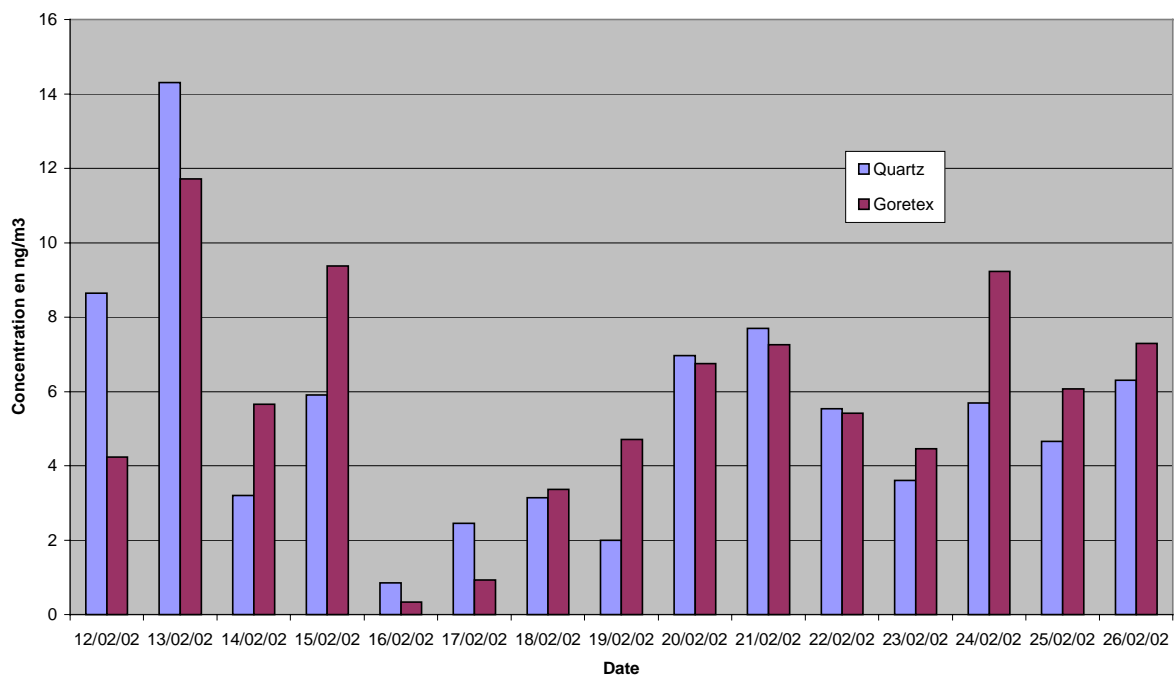
Comparaison des mesures - Etain



Comparaison des mesures - Cadmium



Comparaison des mesures - Titane



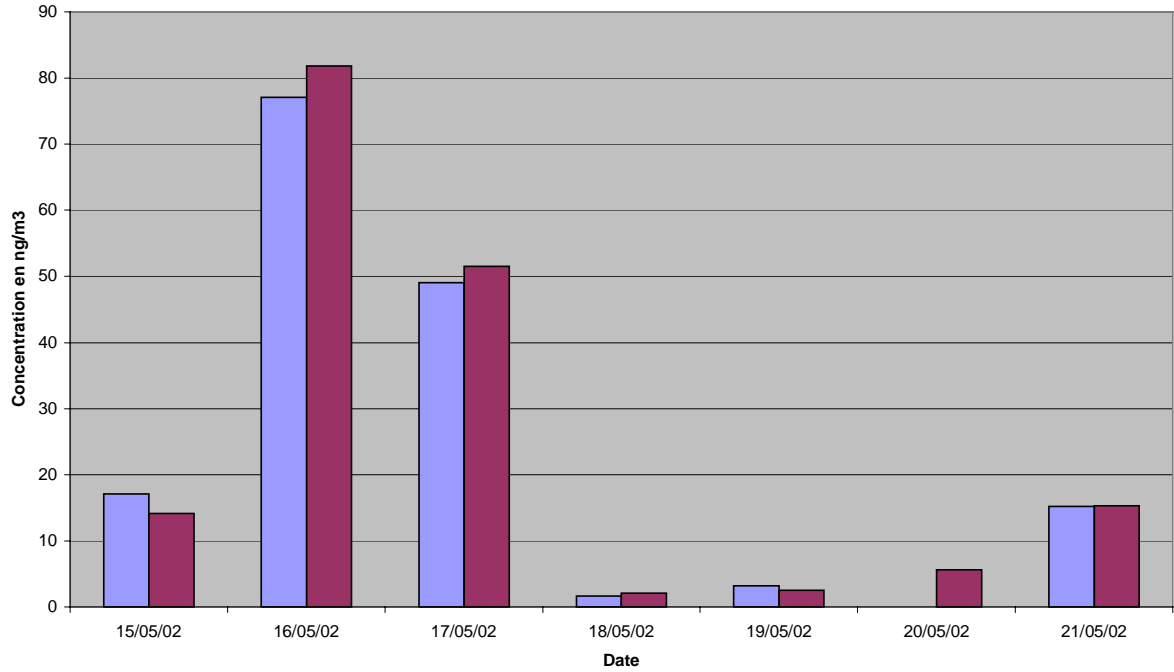
## **ANNEXE 4**

### **CAMPAGNE DE CLERMONT FERRAND**

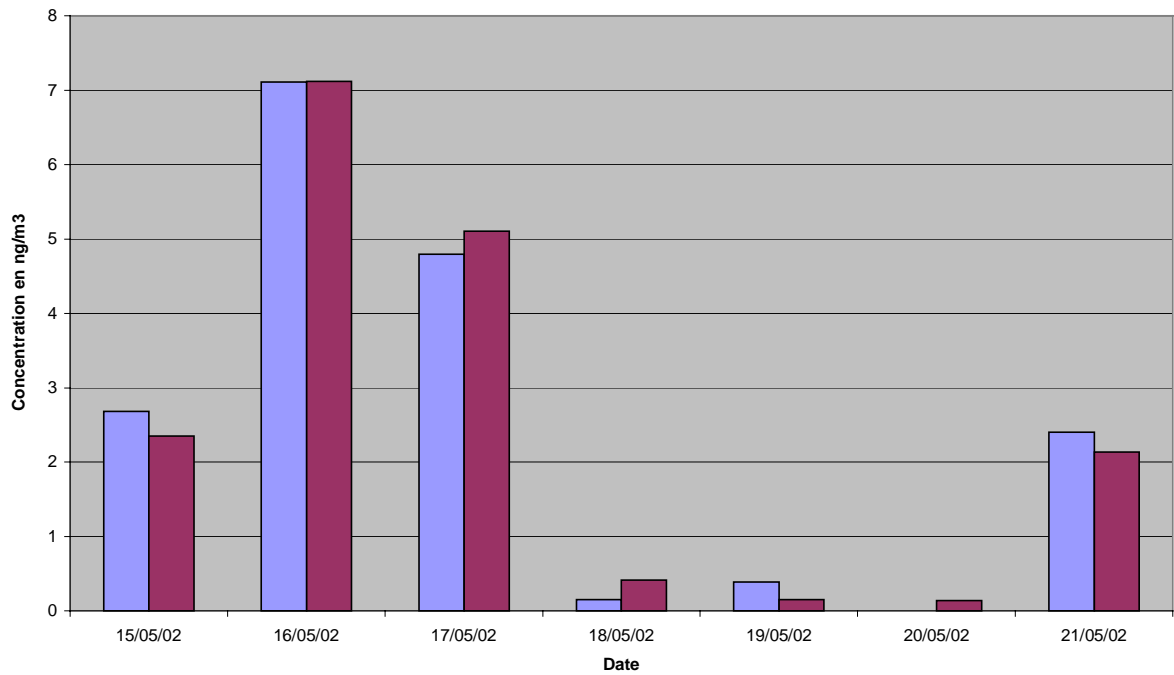
Comparaison des concentrations mesurées sur filtres quartz

(6 pages)

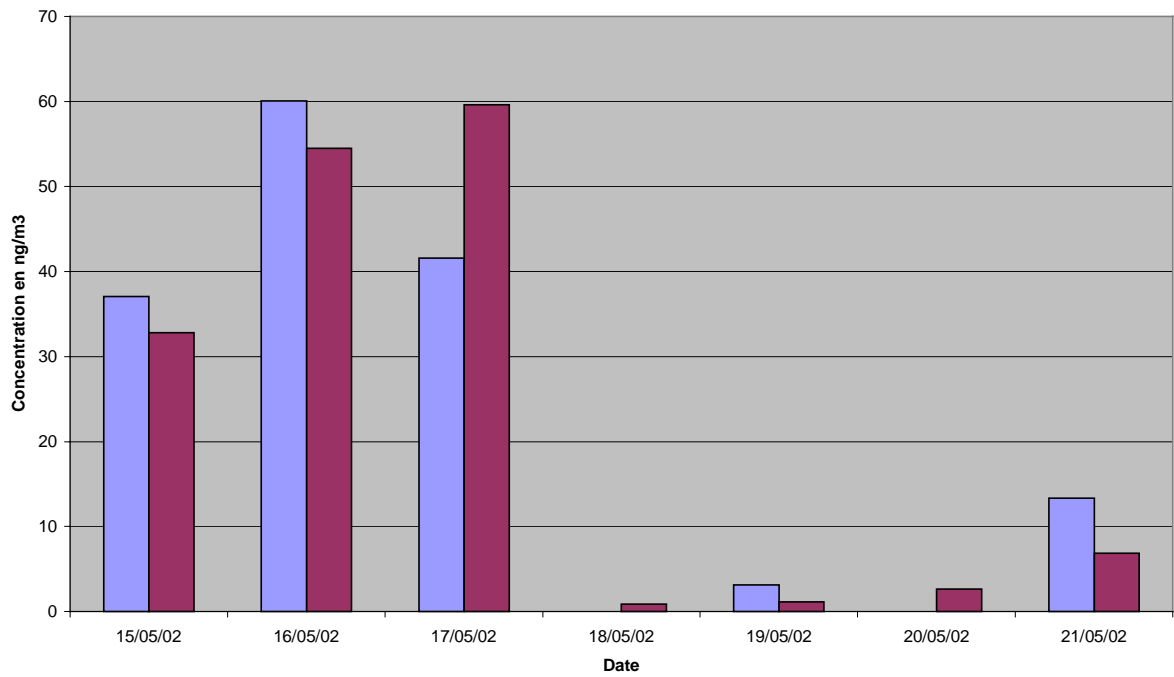
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Manganèse



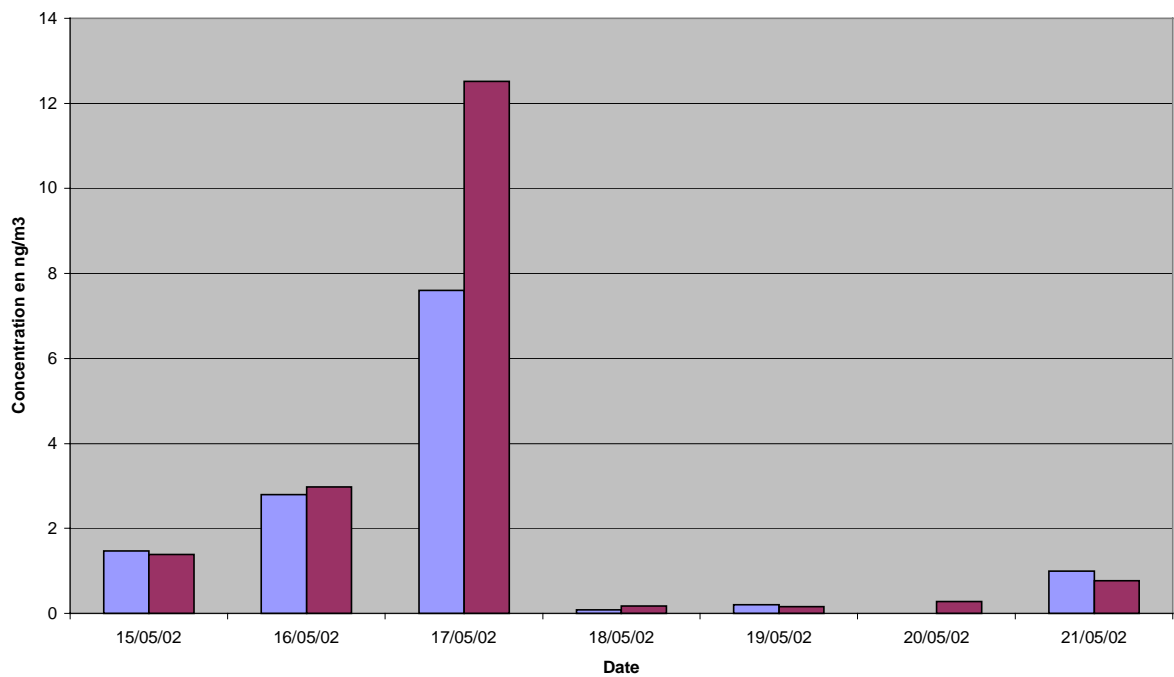
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Vanadium



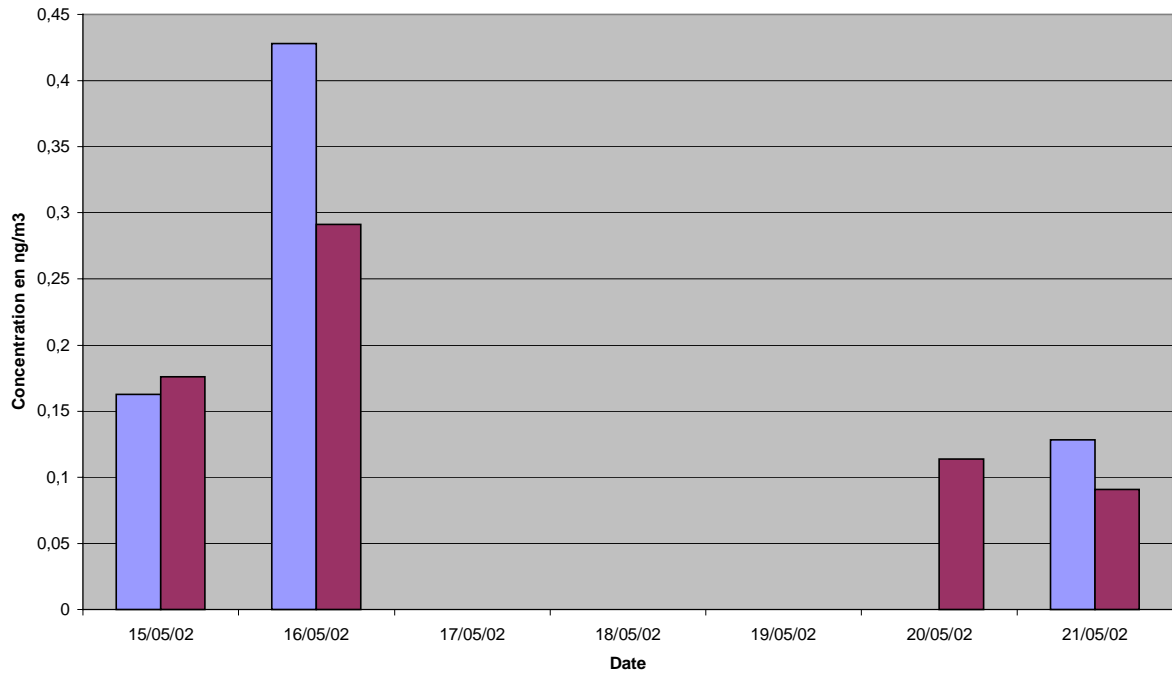
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Chrome



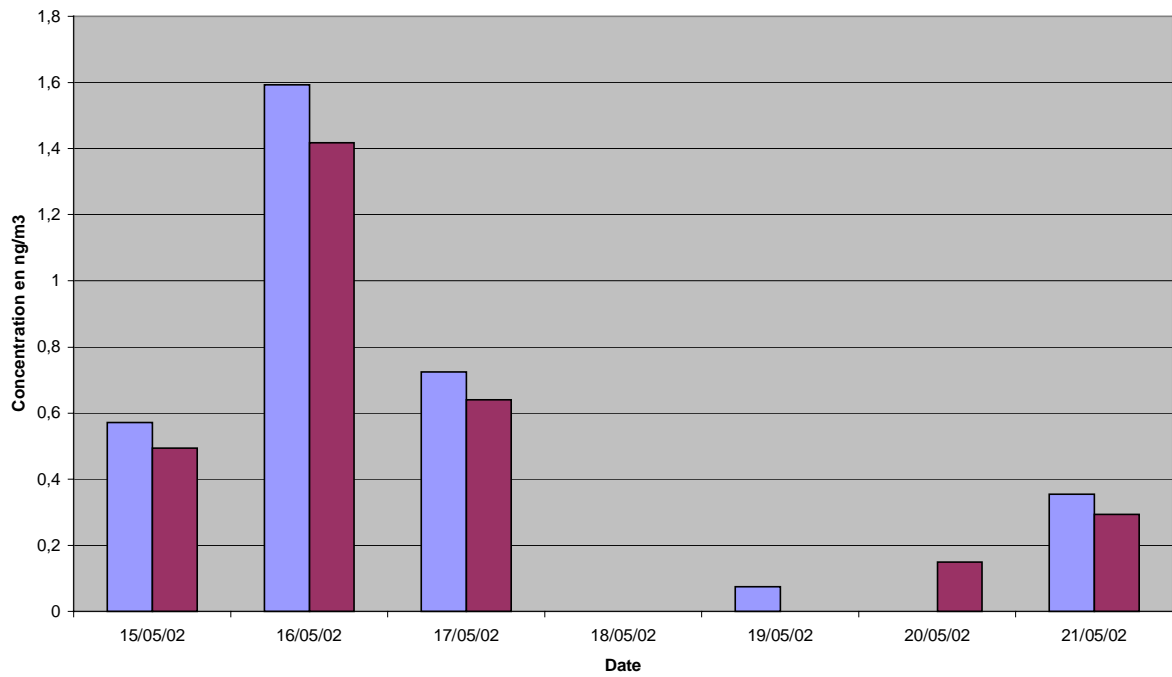
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Cobalt



Comparaison des mesures (filtres quartz) - Selenium

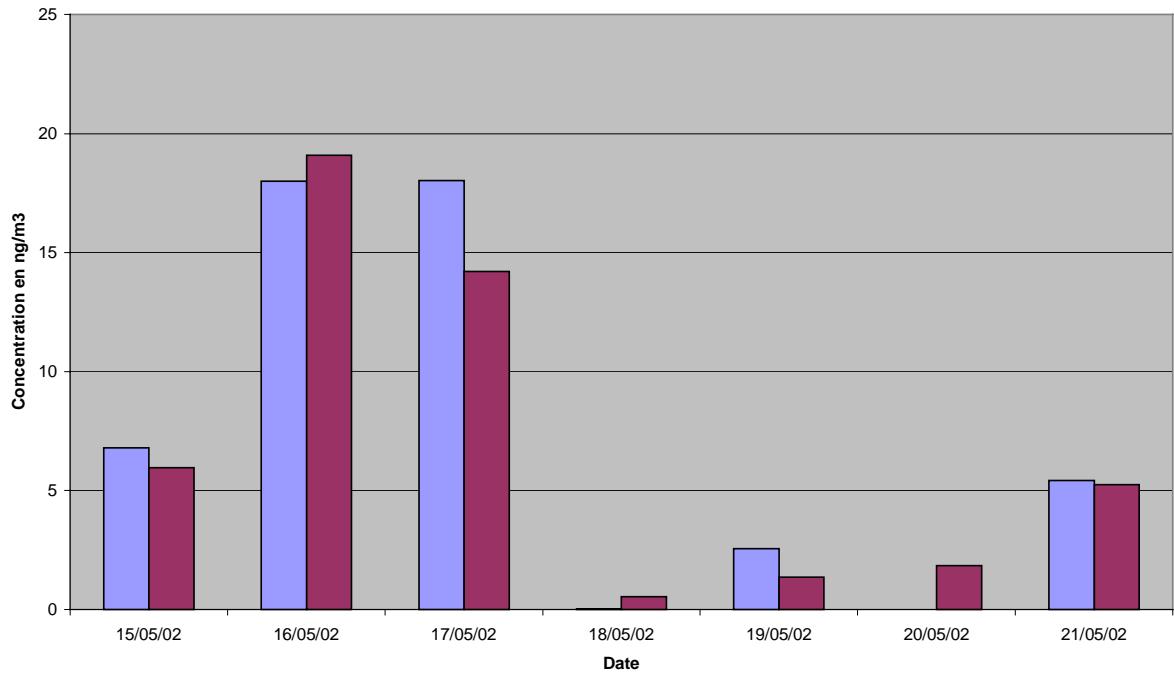


Comparaison des mesures (filtres quartz) - Arsenic

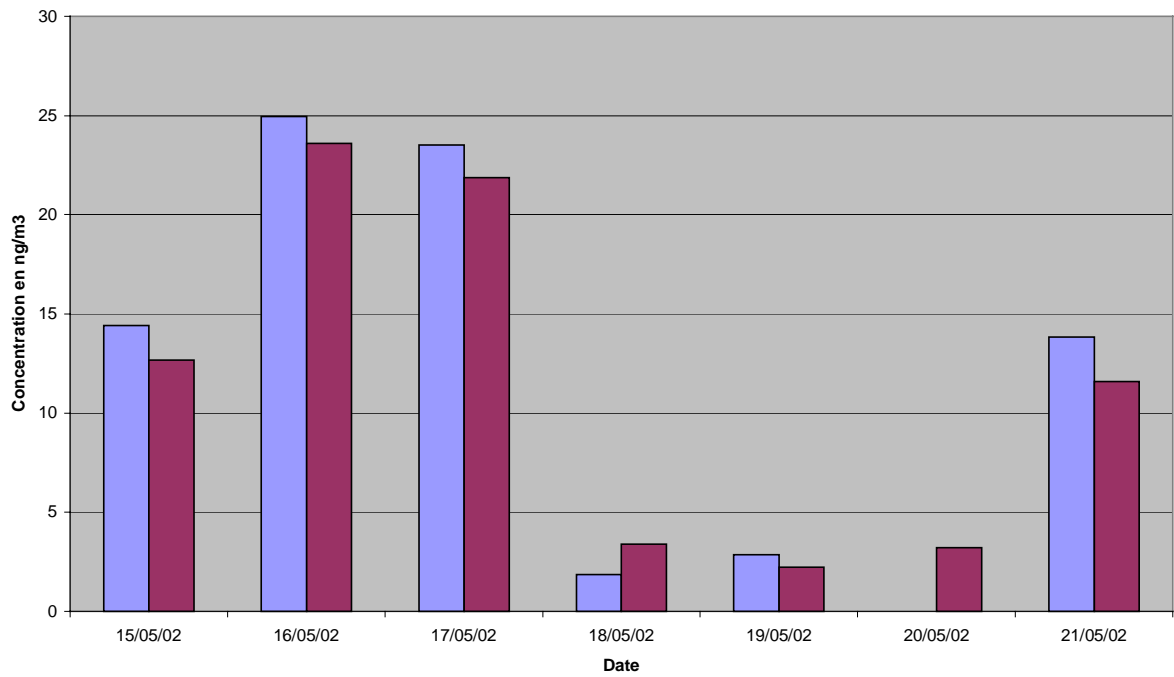




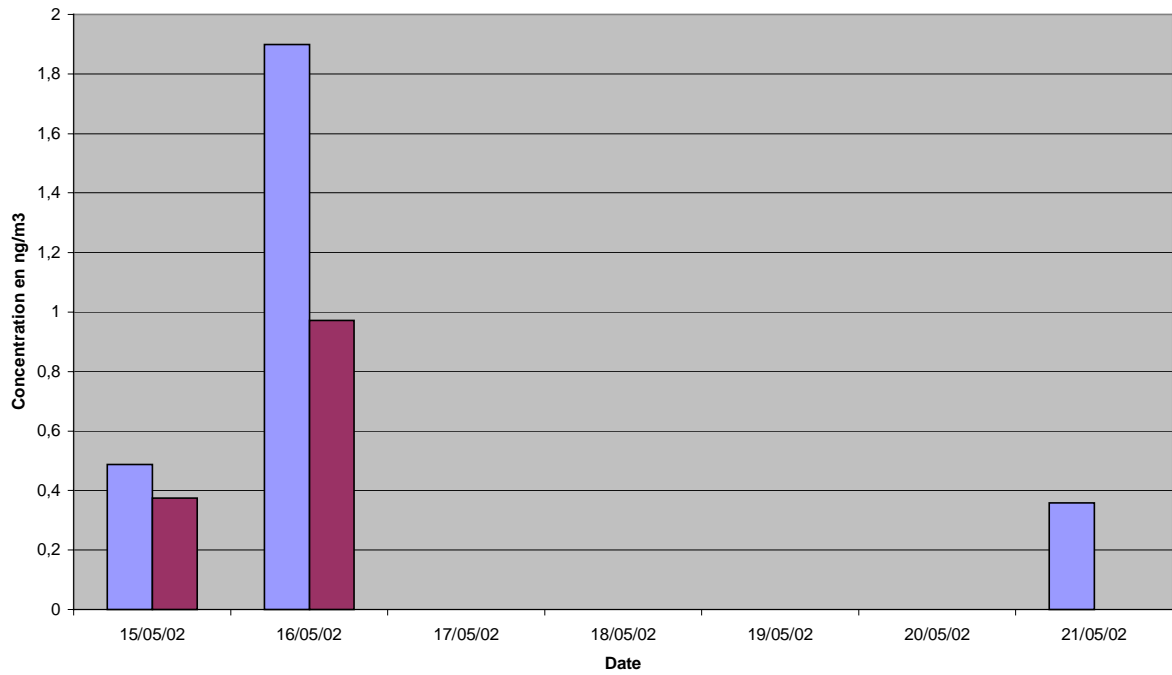
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Cuivre



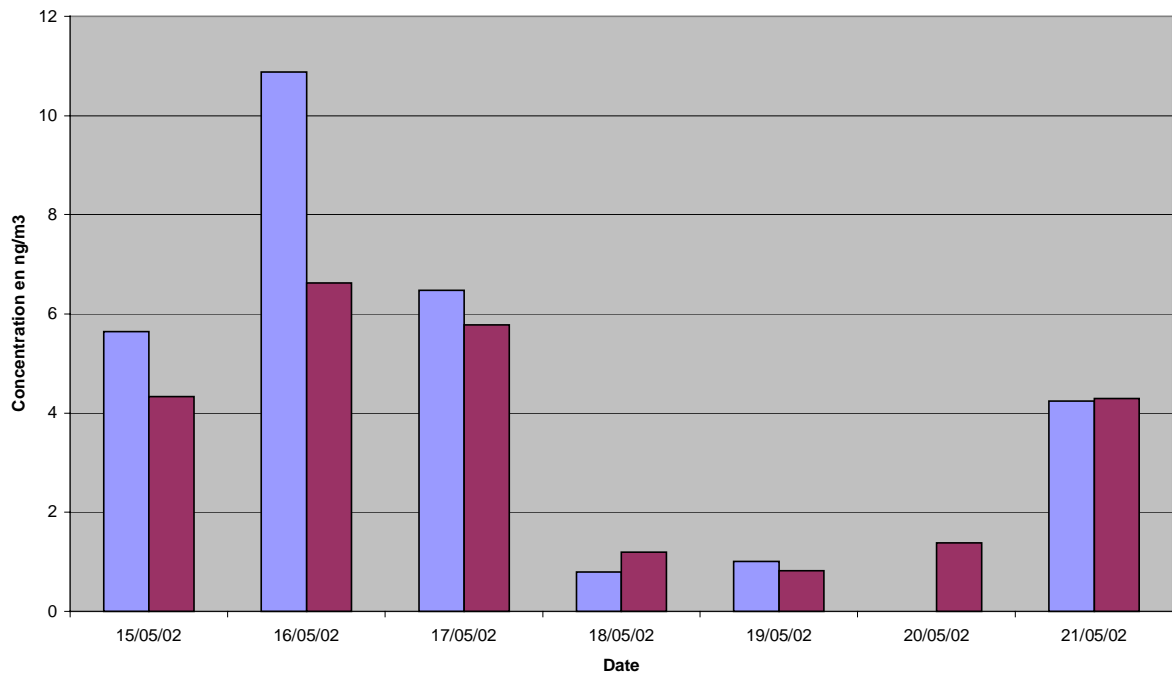
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Zinc



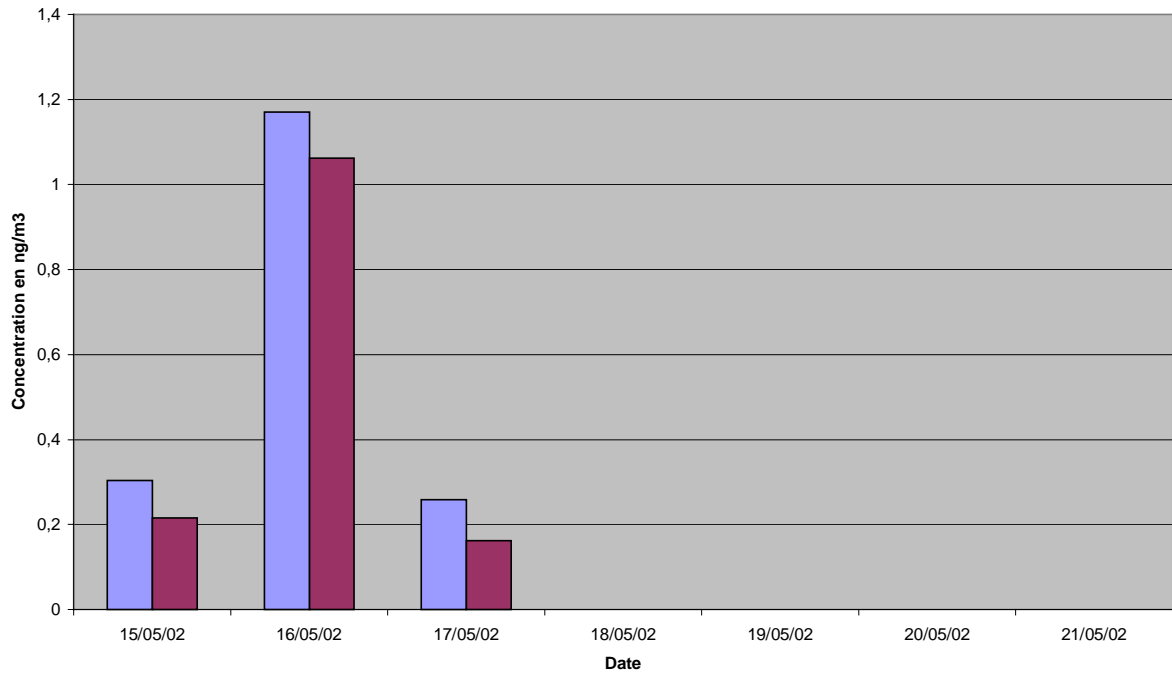
Comparaison des mesures (filtres quartz) - Etain



Comparaison des mesures (filtres quartz) - Plomb



Comparaison des mesures (filtres quartz) - Antimoine



Comparaison des mesures (filtres quartz) - Titane

