

ARTICLES

Origine des particules atmosphériques à Paris : utilisation des isotopes du carbone et du plomb

The origin of atmospheric particles in Paris: A view through carbon and lead isotopes

David WIDORY*#, Stéphane ROY*, Yvon LE MOULLEC**, Ghislaine GOUPIL***

Résumé

Les impacts respectifs des différentes sources de matière particulaire en atmosphère urbaine sont toujours sujets à débat. Cette incertitude n'est malheureusement pas levée par la seule utilisation des paramètres chimiques classiques. Cette étude montre que l'utilisation conjointe des isotopes stables du carbone et radiogéniques du plomb non seulement permet une identification précise des différentes sources d'aérosols dans l'atmosphère de Paris, mais autorise aussi la quantification de leurs contributions respectives. Les deux sites choisis, l'un en situation de pollution urbaine de fond, l'autre en proximité automobile, montrent une prépondérance du trafic automobile diesel dans les apports organiques des particules (tant des $PM_{2,5}$ que des PM_{10}), alors que le pôle industriel est, au contraire, le principal vecteur de la phase inorganique, avec une contribution supérieure à 60 %.

Abstract

The contribution of the various sources of particulate matter in the urban atmosphere is a still debated question. This uncertainty cannot be removed by the sole use of classical chemical parameters, and thus the need of complementary indexes may arise. In this study we show that the use of coupled carbon and lead isotopes not only allows a precise identification of the sources of aerosols in the atmosphere of Paris, but also permits the semi-quantification of their respective contributions. The two chosen sites (LHVP and Porte de Brancion) both show the domination of diesel road traffic on the input of the organic phase of aerosols (either $PM_{2,5}$ or PM_{10}), whereas the industrial end-member is the main vector for the inorganic phase, with a contribution >60 %.

Introduction

Du fait de leurs concentrations relativement élevées en milieu urbain (de l'ordre de 10 à 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), les particules ont une incidence sur la santé publique. La réduction de cette pollution implique de connaître les sources prépondérantes et dans cette recherche la seule utilisation des paramètres chimiques classiques s'est avérée très souvent insuffisante. La possibilité de tracer l'origine du carbone dans l'environnement, et notamment dans l'atmosphère, à l'aide de la composition de ses isotopes stables est connue depuis bien longtemps. Il est cependant paradoxal de constater que la grande majorité des travaux sur ce sujet a porté jusqu'à main-

tenant sur les zones polaires ou océaniques, c'est-à-dire à grande distance des sources d'émission des contaminations anthropogéniques vers l'atmosphère [1, 2]. De même, l'utilisation des isotopes du plomb dans le domaine de la pollution atmosphérique à l'échelle globale est répandue [3, 4], mais tend de plus en plus à se développer dans le cadre de problématiques plus locales [5].

Paris, comme la plupart des grandes villes du globe, n'échappe pas aux phénomènes de pollution atmosphérique. Les principales sources de particules atmosphériques qui y sont généralement incriminées sont la circulation automobile et les sources fixes de combustion utilisant un composé organique comme combustible (tel que fioul domestique ou *Fuel Oil*

* BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), 3, avenue Claude Guillemin, BP 6009, 45060 Orléans Cedex 2.

** Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, 11, rue George Eastman, 75013 Paris.

*** Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris.

Correspondance : d.widory@brgm.fr

Domestic – FOD, le gaz naturel ou le charbon). Cette étude se propose donc de coupler, de manière novatrice, les isotopes du carbone et du plomb afin de fortement contraindre l'origine des polluants particulaires en milieu urbain. Pour cette étude, c'est la fraction granulométrique PM₁₀ qui a été retenue, mais quelques mesures réalisées sur des PM_{2,5} y sont aussi présentées.

Matériel et méthodes

Lors de cette étude, deux sites de prélèvement en air ambiant ont été choisis : le toit du Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris (LHVP ; PM_{2,5} et PM₁₀) et un stade proche du périphérique parisien (au niveau de la porte de Brancion ; PM₁₀). Ils sont représentatifs respectivement de la pollution urbaine de fond à Paris et d'un environnement fortement soumis au trafic automobile. Au total 16 séries de prélèvements de PM₁₀ ont été effectuées, ainsi que trois séries de PM_{2,5}.

Les prélèvements en air ambiant ont été effectués à un débit constant de 1 m³.h⁻¹, pendant 48 heures pour les PM₁₀ et 72 heures pour les PM_{2,5}. Sur le site du LHVP, deux têtes de prélèvement ont fonctionné en parallèle, permettant d'obtenir deux filtres différents pour chaque prélèvement, et ainsi de pouvoir mesurer simultanément les compositions isotopiques en carbone et en plomb (un filtre différent étant nécessaire pour chaque systématique isotopique). Les prélèvements ont été effectués sur la période du 15 mai au 14 septembre 2002, à une fréquence d'un échantillon par semaine. Dans le cas de la porte de Brancion, un seul filtre a été obtenu pour chaque prélèvement. Ainsi, il n'a été possible de déterminer qu'une seule des deux compositions isotopiques pour chaque prélèvement (soit carbone, soit plomb). Les prélèvements ont été effectués sur la période du 24 août au 17 septembre 2002, à une fréquence d'un échantillon toutes les 48 heures.

Les prélèvements sur les sources mobiles de pollution sont obtenus sur des bancs moteur équipés de tunnels à dilution (en collaboration avec l'Institut français du pétrole). Le tunnel à dilution permet, par réinjection d'air, d'empêcher la condensation sur le filtre de prélèvement de l'eau formée par la combustion, et ainsi d'éviter un déchirement de ce dernier. Au total, 38 échantillons ont été prélevés, se répartissant de la manière suivante : 8 supercarburant, 14 supercarburant sans plomb et 16 diesel. Un échantillonnage typique s'effectue à un régime voisin de 2 000 tours.min⁻¹ pendant une période de 9 minutes. Pour les sources fixes de combustion, les prélèvements sont effectués par grattage, environ 1 m en aval de la chambre de combustion. Au total 17 prélèvements ont été effectués, correspondant à 4 sources utilisant du gaz naturel, 5 du fioul domestique et 8 du charbon.

La composition isotopique en carbone (notée δ¹³C), de manière simplifiée, représente l'écart normalisé du rapport ¹³C/¹²C dans l'échantillon par

rapport à un standard international (le *Pee Dee Belemnite* – PDB, un rostre de bélemnite). Le δ¹³C est exprimé en ‰ et est défini par :

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰ vs PDB}) = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} \right] \times 1\,000$$

L'analyse isotopique du carbone des particules se fait par spectrométrie de masse dynamique, sous forme de CO₂ gazeux (ce qui implique d'oxyder toute la matière organique des échantillons). Une fois prélevés, les échantillons subissent donc une combustion en tubes scellés (sous un vide de 10⁻⁶ mbar) en présence de CuO (qui à la température de combustion de 950 °C libère son oxygène). Le CO₂ produit est alors cryogéniquement séparé des autres gaz de combustion, quantifié manométriquement, et analysé isotopiquement. La mesure du δ¹³C est effectuée sur un spectromètre de masse Finnigan Mat Delta E, avec une précision supérieure à 0,1 ‰.

Le plomb possède quatre isotopes stables : ²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb et ²⁰⁴Pb. Les isotopes 208, 207 et 206 sont dits radiogéniques, car issus de la désintégration radioactive naturelle de l'uranium et du thorium. Le ²⁰⁴Pb, qui est utilisé pour la normalisation est non radiogénique. Les échantillons sont tout d'abord mis en solution par attaque acide avec du HBr (permettant ainsi de complexer le plomb à plus de 90 %). Les analyses isotopiques sont alors réalisées par ICP-MS-MC Neptune. Aucune séparation chimique n'est nécessaire, la solution est directement introduite dans le plasma. L'erreur sur la mesure est de 0,01 % pour ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb et ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, et 0,1 % pour ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb.

Résultats

Caractérisation des émissions des sources de pollution

Sources mobiles

La caractérisation de la phase carbonée des émissions du trafic automobile est illustrée par la Figure 1a. Les concentrations en carbone mesurées varient fortement, de 13 à 96 %. Cette variation s'explique par les différences de combustion entre le diesel et l'essence, et surtout par l'état d'entretien du moteur du véhicule échantillonné. Dans le cas de l'essence, la combustion se produit idéalement à des conditions stœchiométriques. L'excès d'air de combustion à l'admission du moteur diesel entraîne un rejet d'oxygène à l'échappement, d'un ordre de grandeur supérieur à celui des moteurs à allumage commandé. Ce mode de fonctionnement du moteur diesel et la nature de son carburant augmentent d'un facteur 10 les quantités de particules émises [6]. Les δ¹³C correspondants varient de -22,6 à -27,2 ‰. Les véhicules utilisant un supercarburant sans plomb ont la plus large gamme de δ¹³C (-22,6 à -25,8 ‰), englobant celle du supercarburant. Le diesel, quant à lui, présente une gamme beaucoup plus restreinte (-26,0 à -27,2 ‰), mais surtout une gamme de

compositions isotopiques significativement plus faible que celle des autres types de véhicules. Il est donc possible, à partir de la simple mesure de la composition isotopique en carbone des particules d'émission, de distinguer les apports du diesel des autres sources mobiles de pollution.

Bien que la législation ait fait diminuer de manière drastique les concentrations en plomb dans les supercarburants, cette concentration n'est toujours pas nulle, et surtout suffisante pour permettre une analyse isotopique. Par ailleurs, les phénomènes de combustion ne fractionnent pas les isotopes du plomb (i.e. les rapports isotopiques du carburant et des pro-

duits de combustion, et donc des particules produites, sont identiques). Il est plus aisé sur le plan analytique de les mesurer directement sur les carburants sources (Tableau 1). Les rapports isotopiques en plomb obtenus sur les supercarburants sont très peu radiogéniques (i.e. les rapports isotopiques sont bas), avec des valeurs comprises entre 17,12 et 17,29 pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, mais présentent tout de même des variations significatives (de l'ordre de 1 %). Parmi les sources mobiles, les émissions des supercarburants sans plomb se démarquent nettement, se caractérisant par des rapports isotopiques plus élevés (Figure 1b).

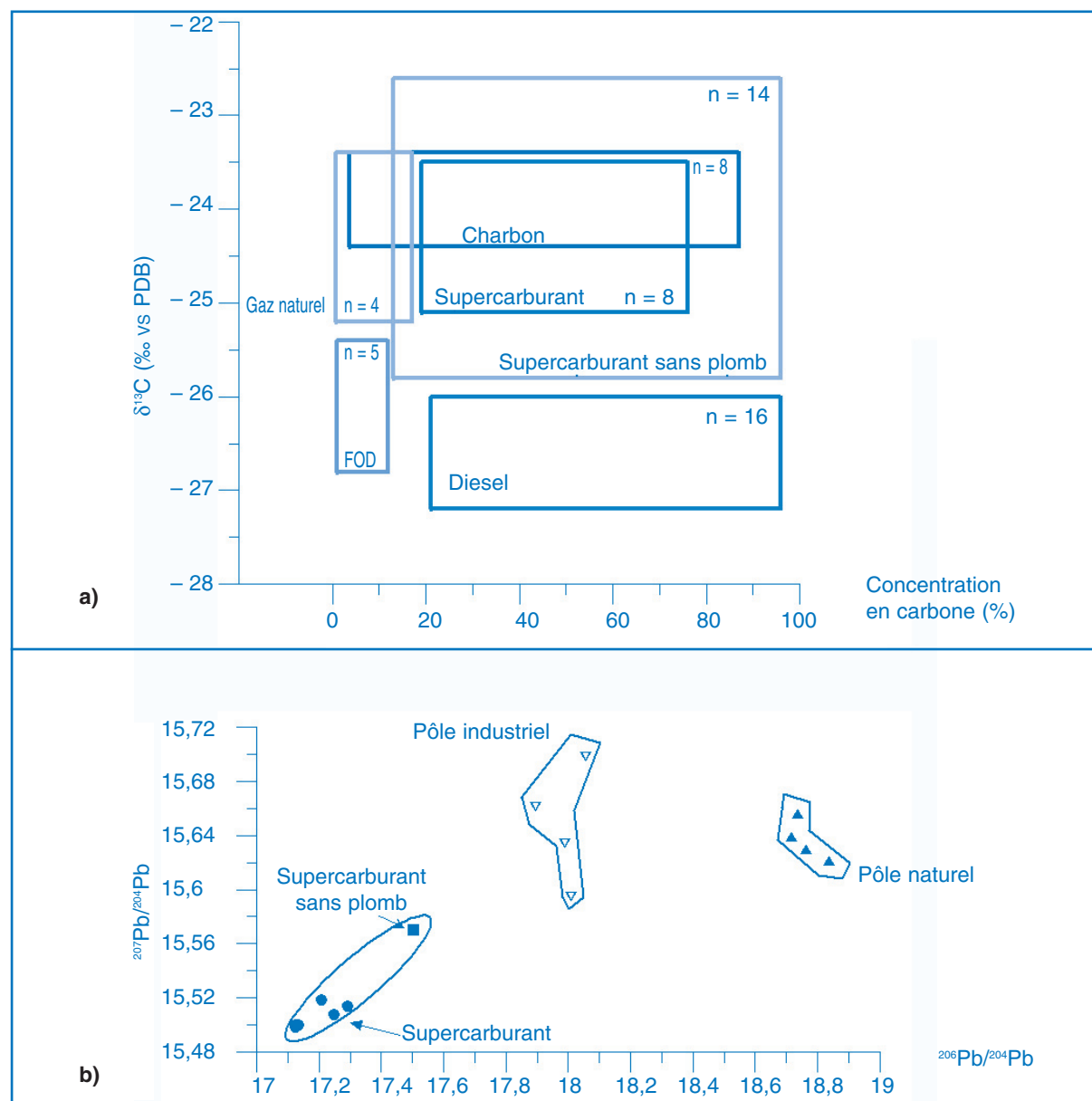


Figure 1.

Caractérisation isotopique des émissions des sources mobiles et fixes. a) Isotopes stables du carbone (pour chaque type de source, le nombre d'échantillons analysés est indiqué) ; b) Isotopes du plomb.

D'après Roy S. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse, Université Paris VII – Institut de Physique du Globe de Paris 1996 [7]. Reproduit avec autorisation.

Isotopic characterization of mobile and point sources emissions. a) Carbon stable isotopes (for each type of source, the number of samples analyzed is indicated); b) Lead isotopes.

Reproduced with permission from Roy S. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse, Université Paris VII – Institut de Physique du Globe de Paris 1996 [7].

Tableau 1.

Caractérisation isotopique en plomb de différents types de carburants (les isotopes du plomb ne fractionnant pas, ces rapports isotopiques sont identiques à ceux des particules émises par la combustion de ces carburants).
Lead isotope characterization of different types of fuels (as lead isotopes do not fractionate, these isotopic ratios are identical to those of particles produced by these fuel combustion).

Essence	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma^a$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma^a$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma^a$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$2\sigma^b$
Supercarburant								
Shell	17,249	12	15,508	15	36,959	46	1,1122	4
Elf	17,292	12	15,514	15	36,971	47	1,1146	4
Total	17,132	11	15,500	15	36,833	45	1,1053	4
Esso	17,208	16	15,519	19	36,938	46	1,1089	5
Carrefour	17,123	11	15,500	14	36,828	45	1,1047	4
Leclerc	17,122	11	15,499	15	36,814	45	1,1047	4
Supercarburant sans plomb								
Shell	17,501	18	15,570	19	37,202	56	1,1240	7
Diesel								
Teneur inférieure au seuil de détection								

^a : $\times 10^3$ ^b : $\times 10^4$

Sources fixes de combustion

Les valeurs en carbone obtenues sur les émissions des sources fixes sont indiquées dans la Figure 1a. Les particules issues du charbon présentent les concentrations les plus élevées en carbone (75 ± 14 % en moyenne), alors que celles produites par le gaz naturel ont les concentrations les plus faibles (6 ± 6 % en moyenne). La combustion du fioul domestique est intermédiaire (7 ± 4 % en moyenne). Les $\delta^{13}\text{C}$ correspondants sont assez homogènes, compris entre $-23,4$ et $-26,8$ ‰. Néanmoins si des distinctions nettes n'apparaissent pas entre les différentes sources de pollution, il est tout de même notable que les particules de combustion du FOD (tout comme celles du diesel, dont il est chimiquement très proche) présentent les $\delta^{13}\text{C}$ les plus bas.

Les concentrations en plomb dans les émissions de gaz naturel sont, par définition, nulles. Pour les autres sources, les données de Roy ([7], Figure 1b) montrent que les isotopes du plomb permettent de distinguer nettement le pôle industriel des autres sources de plomb atmosphérique.

La caractérisation isotopique des différents types de sources de particules à Paris met donc en avant plusieurs points :

- la phase organique : les isotopes stables du carbone montrent qu'il est possible de faire une distinction nette des émissions diesel et FOD par rapport aux autres types de sources (la différence entre diesel et FOD se concrétisant par des concentrations en carbone différentes) ;
- la phase inorganique : les isotopes du plomb permettent de discriminer trois pôles distincts, à savoir un pôle naturel (représenté par le plomb contenu dans les sédiments préindustriels), un pôle industriel (regroupant l'ensemble des activités industrielles) et les émissions du trafic automobile (parmi lesquelles le supercarburant et le supercarburant sans plomb sont isotopiquement distincts).

Caractérisation des prélèvements ambiants

Aussi bien sur le site du LHVP que sur celui de la porte de Brancion, les concentrations moyennes en carbone des PM_{10} varient peu (respectivement 25 ± 4 % et 28 ± 11 %). Pour les $\text{PM}_{2,5}$, la concentration moyenne est de 32 ± 7 % ($n = 3$). Cette légère différence par rapport aux PM_{10} résulte principalement d'un seul prélèvement, les deux autres donnant des valeurs similaires à celles des PM_{10} prélevées sur le même site (i.e. LHVP). Les $\delta^{13}\text{C}$ des PM_{10} sur les deux sites montrent une gamme de valeurs assez large (supérieure à 2 ‰, Figure 2a). Les $\delta^{13}\text{C}$ les plus bas sont observés au cours des mois de mai et juin, alors que des compositions isotopiques plus élevées sont mesurées tout au long de l'étude. Les prélèvements de la porte de Brancion présentent la plus grande hétérogénéité de valeurs, surtout induite par le prélèvement du 11 septembre. Cette hétérogénéité des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ pour l'ensemble des PM_{10} penche en faveur de l'implication de plusieurs sources de pollution au cours de l'étude. Quant aux $\text{PM}_{2,5}$, leurs $\delta^{13}\text{C}$ sont relativement constants au cours du temps, semblant indiquer une source unique ou un mélange constant de sources.

Les concentrations en plomb dans les PM_{10} , sur les deux sites, varient de 58 à 878 ppm (i.e. $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), pour une valeur moyenne de 453 ± 162 ppm. Pour les $\text{PM}_{2,5}$, elles varient de 742 à 951 ppm pour une valeur moyenne de 816 ± 117 ppm. Le plomb semble donc se concentrer préférentiellement dans la fraction fine des particules (résultat en accord avec d'autres études, par exemple [8]). Les rapports isotopiques en plomb des échantillons prélevés au LHVP ($\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10}) et à la porte de Brancion (PM_{10}) montrent de larges gammes de variations (plus de 0,2 sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, Figure 2b). Ceci semblerait indiquer, d'une part, qu'il existe plusieurs sources de pollution et, d'autre part que leurs proportions de mélange ne sont pas constantes au cours du temps.

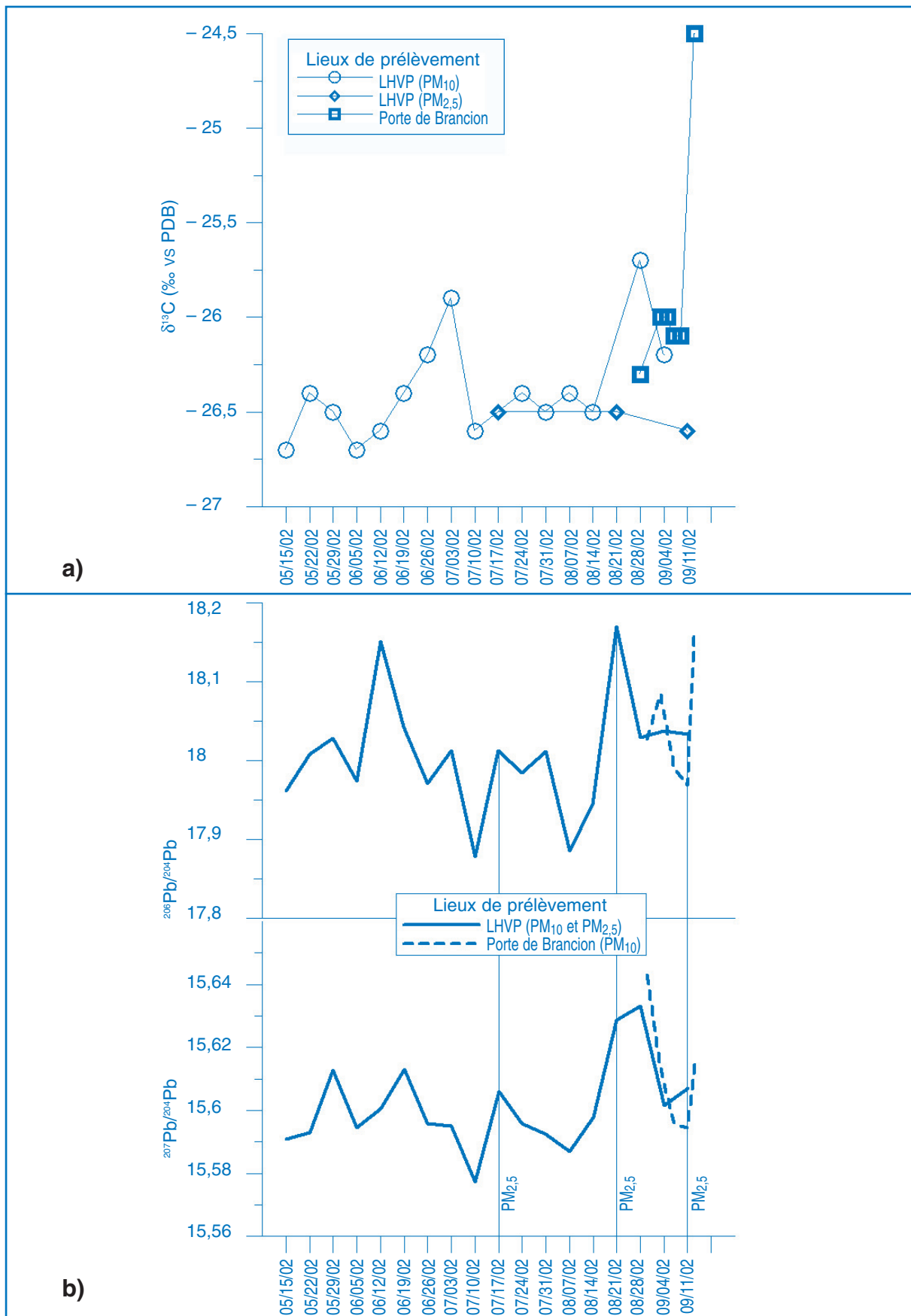


Figure 2.
Variations des compositions isotopiques des PM_{2,5} et PM₁₀.
a) Isotopes stables du carbone ; b) Isotopes du plomb.

Variations of PM_{2,5} and PM₁₀ isotopic compositions; a) Carbon stable isotopes. b) Lead isotopes.

Discussion

Systématique du carbone

Les résultats précédents indiquent que la majorité des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés est compatible avec des émissions provenant soit des véhicules diesel (combustible gazole), soit des chaufferies utilisant du fioul domestique. Les résultats de la figure 3 confirment que, mis à part pour les échantillons du 5 juillet et des 13 et 30 septembre, la source majoritaire de pollution en PM_{10} pour le site du LHVP est le trafic automobile diesel. Pour l'échantillon du 5 juillet, la position est intermédiaire entre le diesel et la gamme du supercarburant sans plomb. L'influence des émissions du diesel n'y est pas négligeable, sans être prépondérante comme dans le cas des autres prélèvements. Un simple calcul de mélange, en considérant une valeur moyenne pour chacune des sources en présence montre qu'il est néanmoins envisageable que sa contribution soit au minimum de 50 %. Quant à l'autre (ou aux autres) source(s) de pollution, les isotopes stables du carbone ne permettent malheureusement pas de distinguer l'hypothèse d'une origine unique du supercarburant sans plomb (la plus simple) de l'hypothèse d'un mélange entre plusieurs sources distinctes. C'est dans ce cas précis que l'apport des isotopes du plomb semble précieux, permettant, *a priori*, de lever cette indétermination. Le cas de l'échantillon du 30 août est similaire. La contribution du diesel y est légèrement plus faible que dans le cas précédent (i.e. son $\delta^{13}\text{C}$ est plus haut), mais le doute subsiste quant à l'autre (ou aux autres) source(s) de pollution. Les résultats montrent aussi que pour l'ensemble des prélèvements de $\text{PM}_{2,5}$ du LHVP, les véhicules diesel sont la source majoritaire d'aérosols.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les échantillons issus de la porte de Brancion n'indiquent pas toujours le trafic automobile comme source prépondérante de pollution au cours du temps (Figure 3). C'est le cas pour la moitié des échantillons seulement (2 sur 4). L'échantillon du 28 août indique que, même si le diesel reste une source non négligeable de pollution, la chaufferie FOD du stade voisin du lieu de prélèvement a contribué à l'apport de particules (remise en route ponctuelle confirmée). Cette conclusion est corroborée par le fait que la rose des vents montre un vent continu de direction nord-nord-est durant la période de prélèvement. Le prélèvement du 13 septembre présente le $\delta^{13}\text{C}$ le plus élevé de cette étude ($\delta^{13}\text{C} = -24,5\text{‰}$), synonyme d'une contribution minoritaire du trafic diesel. L'étude des conditions météorologiques du prélèvement du 13 septembre montre que la direction des vents est principalement nord-est, avec des vitesses variant de 2 à 6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (3,7 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en moyenne). La pression atmosphérique est relativement élevée, comprise entre 1 020 et 1 023 hPa, pour une humidité relative inférieure à 40 %. Le point de prélèvement étant situé au sud de Paris, porte de Vanves, côté périphérique intérieur, ces conditions météorologiques, notamment la rose des vents, peuvent expliquer que l'origine du carbone ne soit pas, pour cette période, uniquement liée à la circulation automobile de proximité.

Systématique du plomb

Les résultats de la figure 4 montrent trois tendances distinctes pour les prélèvements de PM_{10} du site du LHVP :

- l'échantillon du 14 juin : les rapports isotopiques indiquent clairement que la contribution du trafic automobile est faible, voire négligeable. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ est légèrement plus radiogénique que celui des émissions industrielles, signifiant qu'une part du plomb est d'origine naturelle ;
- les échantillons du 12 juillet et du 9 août : ils présentent les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ les plus bas, et indiquent donc une contribution du trafic automobile significative. Dans ce cas, la proportion du plomb industriel est supérieure à celle des véhicules ;
- les échantillons restants : leurs rapports isotopiques sont compatibles avec une origine majoritaire du plomb industriel. Un mélange essence-plomb naturel peut être évoqué, mais impliquerait des proportions de mélange proches de 50 %, très peu probables en milieu urbain.

Pour la porte de Brancion, les rapports isotopiques en plomb des PM_{10} montrent que tous les prélèvements sont cohérents avec une influence majeure du pôle industriel. Néanmoins, l'échantillon du 15 septembre implique tout de même un apport naturel non négligeable.

La figure 4 rapporte aussi les compositions isotopiques en plomb dans les $\text{PM}_{2,5}$ prélevées au LHVP. Bien que l'étude des concentrations ait montré que le plomb avait une affinité plus forte pour la fraction fine des aérosols, les rapports isotopiques montrent, quant à eux des similitudes, entre les deux fractions. Parmi les trois échantillons analysés, ceux du 20 juillet et du 14 septembre corroborent une forte implication du pôle industriel. Pour celui du 24 août, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ implique en plus une contribution significative du pôle plomb naturel.

À partir des données isotopiques, il est possible, par de simples équations de mélange binaires, de recalculer la contribution du trafic automobile pour chaque échantillon. Cette contribution est contrainte par un mélange binaire essence-industrie (sources uniquement urbaines), et un mélange binaire essence-pôle naturel. Les coefficients de mélange pour ces deux hypothèses sont donnés par :

$$X = \frac{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{éch}} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{ind}}}{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{ess}} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{ind}}}$$

Où X est la contribution du trafic automobile, et « éch », « ess » et « ind » représentent respectivement les compositions isotopiques de l'échantillon et des pôles essences et industrie. Pour la seconde équation de mélange, le pôle industriel est remplacé par le pôle naturel. Les compositions isotopiques moyennes des trois principaux pôles de plomb atmosphériques utilisés sont celles données par

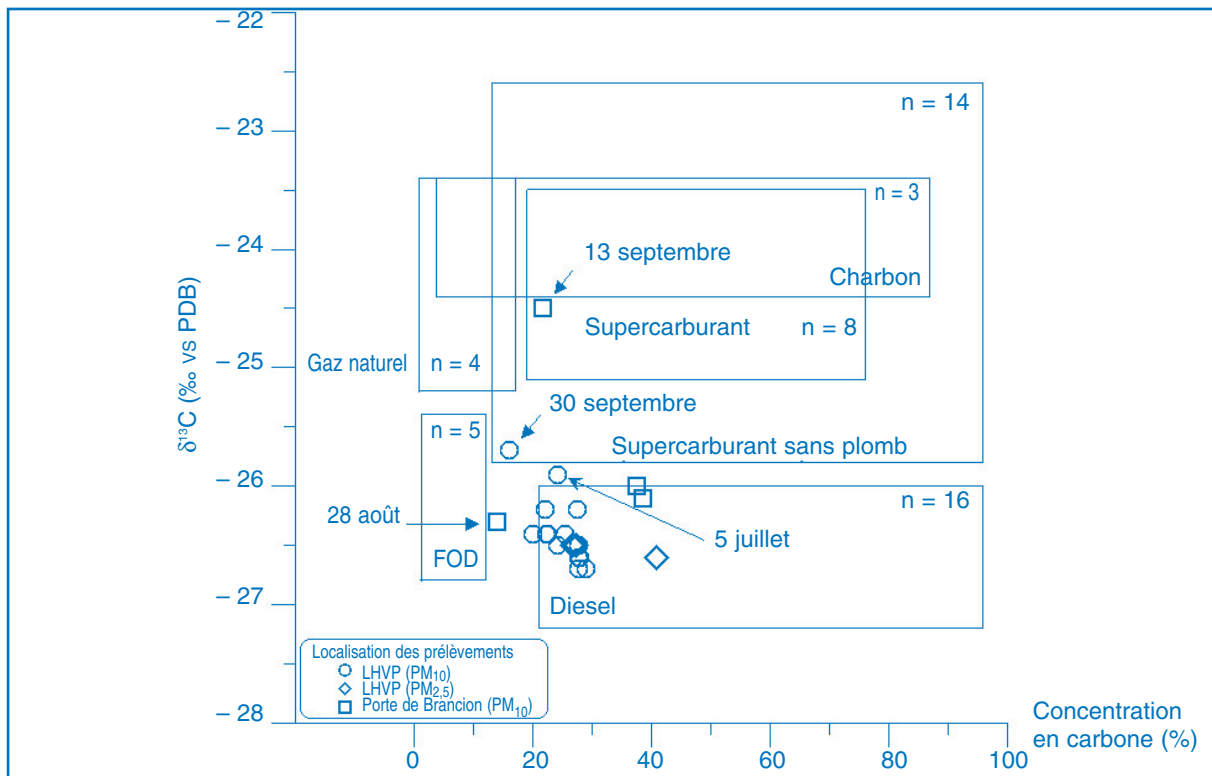


Figure 3.
Traçage des sources d'aérosols à l'aide des isotopes stables du carbone.
Tracing of aerosol sources by carbon stable isotopes.

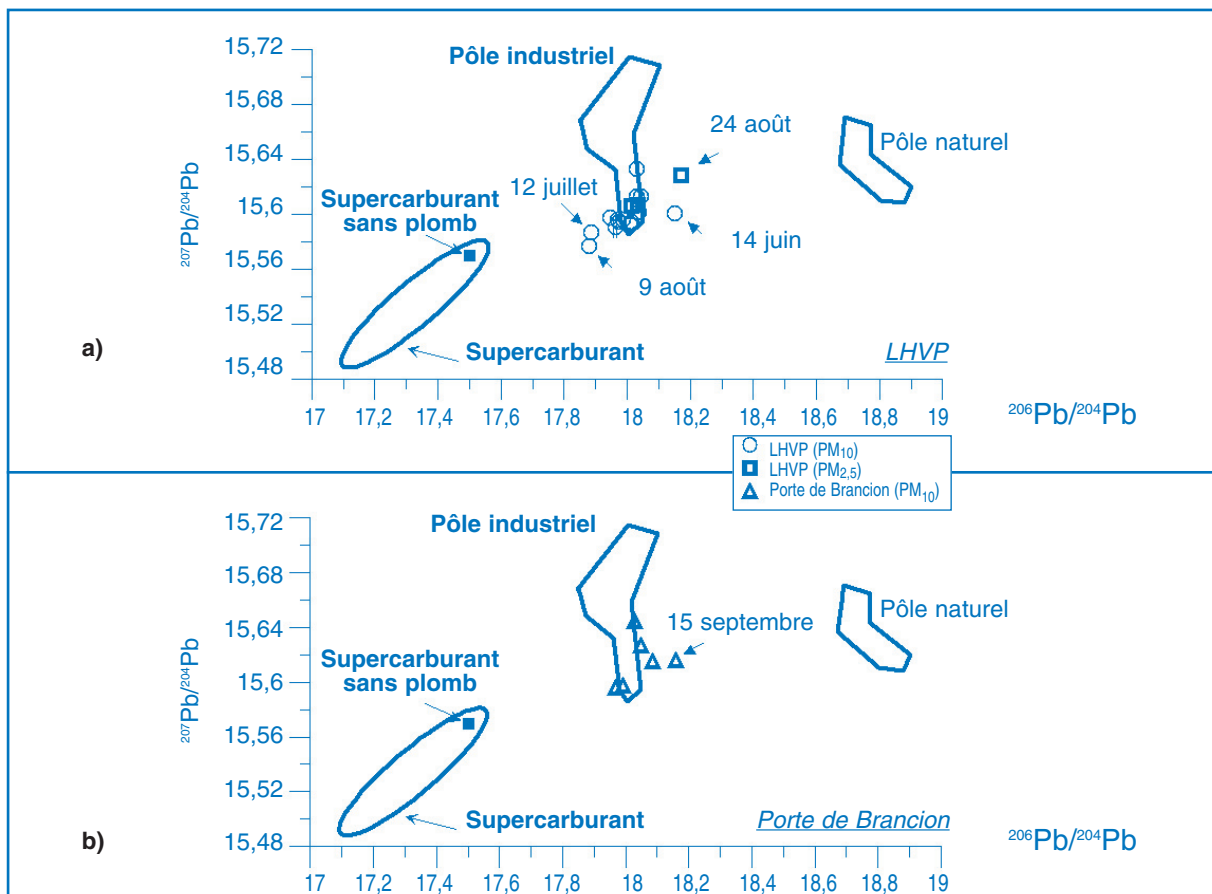


Figure 4.
Traçage des sources d'aérosols à l'aide des isotopes du plomb. a) LHVP ; b) Porte de Brancion.
Tracing of aerosol sources by lead isotopes. a) LHVP; b) Porte de Brancion.

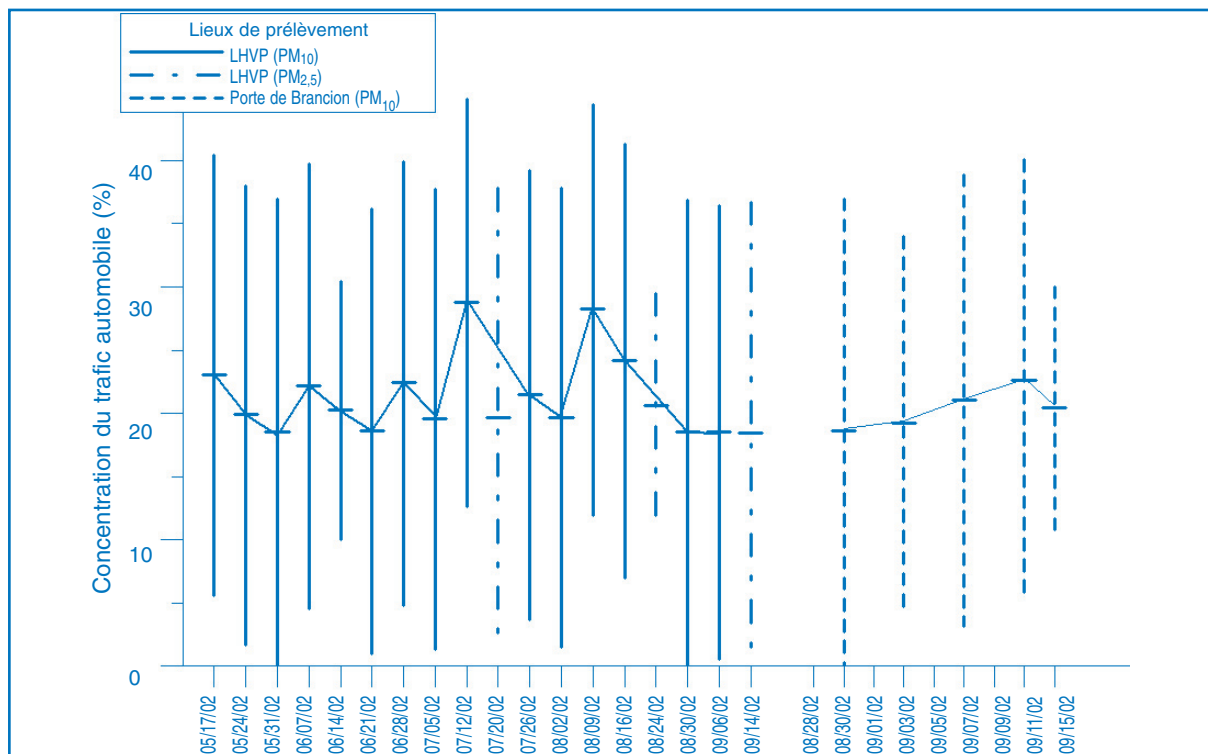


Figure 5.

Détermination isotopique de la contribution du trafic automobile à la présence de plomb atmosphérique.
 Pour chaque prélèvement est reportée la gamme de valeurs, ainsi que la médiane correspondante.
 Isotopic determination of the contribution of road traffic to the presence of atmospheric lead.
 For each sample, the range as well as the corresponding median are reported.

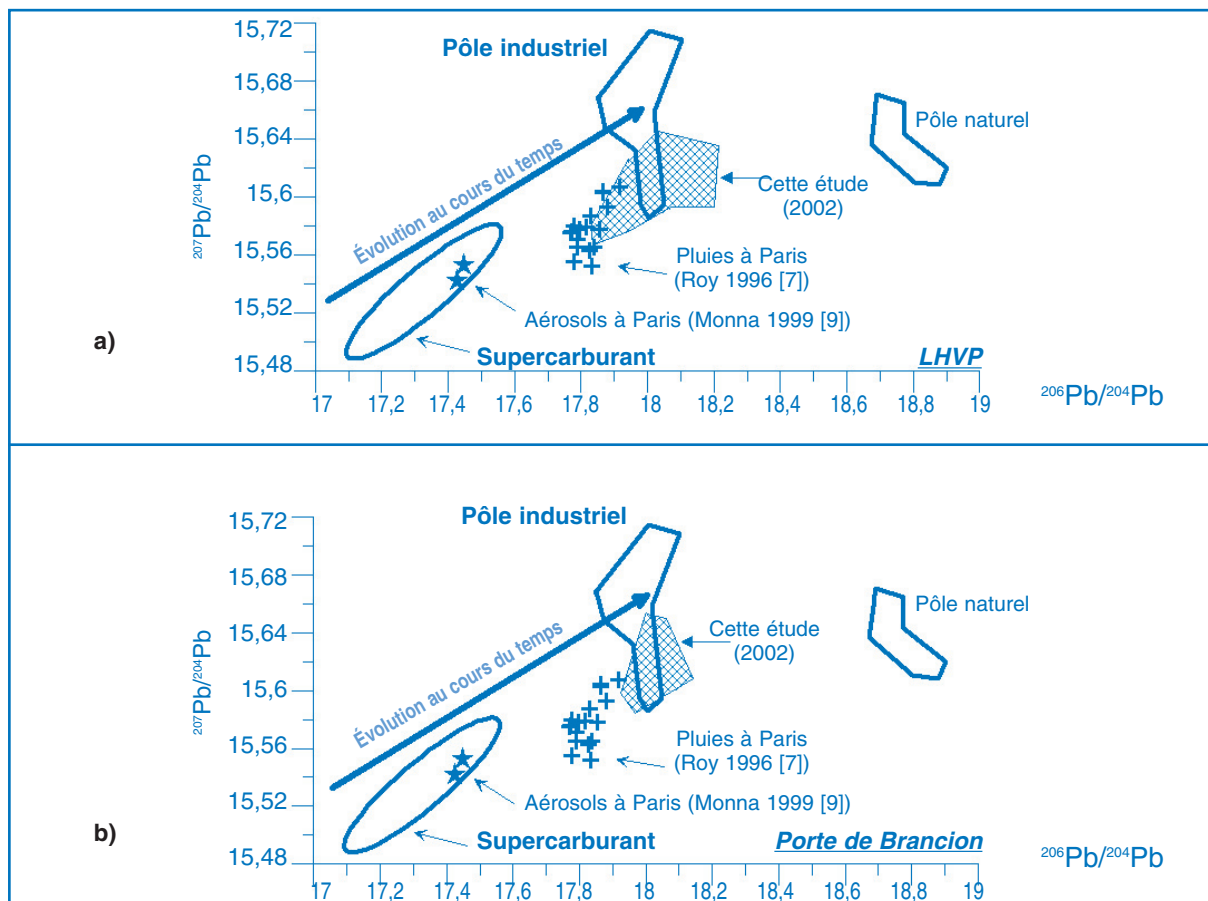


Figure 6.

Suivi isotopique de l'évolution du plomb atmosphérique à Paris au cours du temps.
 Isotopic monitoring of the temporal atmospheric lead evolution in Paris.

Monna *et al.* [9]. Les résultats (Figure 5) montrent que sur les deux sites, la contribution du trafic automobile varie d'une valeur proche de 0 à environ 45 %. Ceci conforte les résultats précédents, impliquant une part prépondérante de l'industrie dans les émissions de plomb atmosphérique à Paris. Ces faibles contributions (par rapport à celles rapportées par Monna *et al.*) sont en accord avec la limitation des teneurs en plomb dans les supercarburants. Durant les quatre mois de l'étude, il n'existe pas de grande variabilité au cours du temps de la contribution du trafic automobile. Les résultats précédents ont montré que le plomb se trouvait préférentiellement dans la partie fine des aérosols (PM_{2,5}), mais les résultats de la figure 5 montrent que la proportion provenant du trafic n'y est pas plus importante que dans les PM₁₀.

Il est de même possible de suivre l'évolution de cette contribution du trafic automobile au cours du temps au travers des analyses réalisées par les différentes études (Figure 6). Les aérosols prélevés à Paris en 1995 par Monna *et al.* [9] indiquent une influence prépondérante du pôle essence. Par la suite, les pluies analysées à Paris [7] se détachent du pôle essence et migrent vers le pôle industriel. Enfin, les données recueillies au cours de cette étude montrent que l'influence du trafic routier est encore amoindrie par rapport aux années précédentes, et que par conséquent, à Paris, le pôle industriel devient le vecteur majeur d'émission de plomb dans l'atmosphère.

Conclusion

Le but de cette étude était de tester la viabilité du couplage isotopes du carbone et du plomb comme traceurs des sources d'aérosols en milieu urbain. Les résultats montrent que :

- la caractérisation isotopique des différentes sources de pollution potentielles permet de distinguer les sources industrielles du trafic automobile (à l'aide des isotopes du plomb). Les isotopes du carbone permettent de faire significativement la distinction entre émissions diesel (sujettes à de nombreuses polémiques à l'heure actuelle) et fioul domestique ;
- les concentrations en carbone sont homogènes, et ce quelle que soit la fraction considérée. Le plomb se concentre préférentiellement dans la fraction PM_{2,5} (par rapport aux PM₁₀) ;

- le vecteur principal de la phase organique des aérosols à Paris (aussi bien PM₁₀ que PM_{2,5}) est le trafic automobile diesel ;
- pour la phase inorganique, les mesures des rapports isotopiques du plomb montrent au contraire que le rôle du trafic n'est pas prépondérant (un simple calcul de mélange montre que sa contribution n'excède pas les 40-45 %). Le plomb des aérosols est principalement d'origine industrielle, bien qu'il soit possible sur certains prélèvements de mettre en évidence une composante naturelle. L'utilisation des données antérieures permet de suivre l'évolution au cours des 10 dernières années. Ceci met en évidence une évolution nette, depuis un pôle trafic automobile majoritaire vers un pôle industriel prépondérant ;
- la dichotomie existant entre les résultats isotopiques en carbone et en plomb dénote le fait que la phase organique et la phase inorganique d'un aérosol dans l'atmosphère n'ont pas le même vécu. Chacune d'elle a une origine différente, et surtout porte sa signature isotopique propre. Les mouvements, post-émission, de transport et de coagulation dans l'atmosphère forment par la suite les particules portant les deux signatures distinctes.

Les résultats de cette étude montrent donc que, ce qui au départ était pressenti comme un outil unique de traçage des sources de particules atmosphériques, se révèle en fait être un outil double, permettant de tracer séparément l'origine de la phase organique et de la phase inorganique des aérosols. Ceci ouvre un champ large d'investigation dans le domaine du traçage isotopique des sources de particules, et en particulier l'augmentation du nombre de systématiques utilisées pour chacune des phases (Sr, Cd... pour la phase inorganique, N pour la phase organique) devrait permettre d'affiner cette recherche des sources de pollution et d'aboutir à terme à une quantification fine de leurs implications respectives.

Mots clés

PM_{2,5}. PM₁₀. Isotopes. Carbone. Plomb.

Keywords

PM_{2,5}. PM₁₀. Isotopes. Carbon. Lead.



Références

1. Cachier H, Buat-Ménard P, Fontugne M, Rancher J. Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the Tropics. *Journal of Atmospheric Chemistry* 1985 ; 3 : 469-89.
2. Cachier H, Buat-Ménard P, Fontugne M. Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere : evidence from stable carbon isotope studies. *Tellus* 1986 ; 38B : 161-77.
3. Mukai H, Tanaka A, Fuji T, Nakao M. Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *Geophysical Research* 1994 ; 99 : 3717-26.
4. Rosman KJR, Chilsom W, Boutron CF, Candelone JP, Hong S. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990 ; 58 : 3265-9.
5. Roy S, Négrel P. A Pb and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *Sci Total Environ* 2001 ; 277 : 225-39.
6. Courtils ND, Durand D, Mabilon G, Prigent M. La dépollution des gaz d'échappement diesel au moyen de pots catalytiques d'oxydation. *Sci Total Environ* 1993 ; 134 : 295-304.
7. Roy S. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse, Université Paris VII – Institut de Physique du Globe de Paris 1996.
8. Schroeder JK, Dobson M, Kane DM, Johnson ND. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. *Journal of the Air Pollution Control Association* 1987 ; 37 : 1267-85.
9. Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy A-B, Lewis JT. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science & Technology* 1997 ; 31 : 2277-86.