

Université de Strasbourg Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg



# **THÈSE**

Présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Par

# **Florence Guéguen**

Caractérisation de l'impact des émissions industrielles de Strasbourg-Kehl sur l'environnement urbain et rural (prélèvement passif et biomonitoring) :

Etude des polluants organiques (PCBs), métaux et traçage isotopique sur les aérosols et biomoniteurs.

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

- M. STILLE Peter M. MILLET Maurice M. GARRIGUES Philippe M. GAUTHIER LAFAYE François Directeur de recherche, CNRS, UMR 7517 M. VIERS Jérôme M. NÄGLER Thomas
- Directeur de recherche CNRS, UMR 7517 Professeur, Université de Strasbourg Directeur de recherche, CNRS, UMR 5255 Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse Professeur, Université de Berne, Suisse
- Directeur de thèse Co - Directeur de thèse Rapporteur Rapporteur Rapporteur Examinateur















Université de Strasbourg Ecole et Observatoire des Sciencse de la Terre Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Par

# Florence Guéguen

# Caractérisation de l'impact des émissions industrielles de Strasbourg-Kehl sur l'environnement urbain et rural (prélèvement passif et biomonitoring) :

Etude des polluants organiques (PCBs), métaux et traçage isotopique sur les aérosols et biomoniteurs.

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

M. STILLE Peter	Directeur de recherche CNRS, UMR 7517	Directeur de thèse
M. MILLET Maurice	Professeur, Université de Strasbourg	Co - Directeur de thèse
M. GARRIGUES Philippe	Directeur de recherche, CNRS, UMR 5255	Rapporteur
M. GAUTHIER LAFAYE François	Directeur de recherche, CNRS, UMR 7517	Rapporteur
M. VIERS Jérôme	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
M. NÄGLER Thomas	Professeur, Université de Berne, Suisse	Examinateur











## Résumé :

Les zones industrielles, urbaines et rurales de la région de Strasbourg-Kehl à la frontière francogermanique ont été observées pendant plus de deux ans à travers leurs émissions atmosphériques afin d'étudier l'impact des rejets de la zone industrielle sur les zones voisines. Différents types d'échantillons ont été collectés afin de caractériser la pollution passée par les écorces d'arbres (biomonitoring) et la pollution actuelle à l'aide de capteurs passifs « sigma-2 » pour la collecte des poussières atmosphériques et de capteurs passifs d'airs pour les polluants organiques (PCBs, PCDD/Fs). L'accumulation des polluants dans les écorces d'arbres montre que la zone industrielle et les sites proches des grands axes routiers souffrent d'une pollution en métaux et en PCB, ce qui est corroboré par les traceurs isotopiques. De la même manière, les études de l'air actuel indiquent toujours ces mêmes sources principales de pollution. La concentration des industries installées dans la zone portuaire rendent complexes l'identification des différentes sources de pollution. Cependant, les analyses réalisées sur un pas d'échantillonnage de quatre semaines montrent quelques influences plus marquées de l'aciérie, des incinérateurs, ou encore de la centrale thermique suivant les périodes de faibles ou forts taux de déposition massiques de polluants.

**Mots clés :** poussières atmosphériques, PCBs, PCDD/Fs, traçage isotopique par le Sr-Nd-Pb, pollution industrielle, aciérie, centrale thermique, capteurs passifs (PAS), capteurs passifs sigma-2, bio-monitoring, Strasbourg, Kehl, Forêt des Vosges.

# Abstract:

Industrial, urban and rural areas of Strasbourg-Kehl at the French-German border have been observed over two years in order to study the impact of the industrial emissions on nearby areas. Different types of samples were collected to characterize the past pollution and the current pollution by, respectively, tree bark (biomonitoring) and passive sampling. The passive samplers"sigma-2" has been used to collect atmospheric dust and the passive air sampler for organic pollutants (PCBs, PCDD/Fs). The accumulation of pollutants in tree barks shows that the industrial area and areas close to freeway suffer from trace metals and PCBs pollutions this is also supported by the isotopic tracers. Similarly, the current air composition points to same sources of pollution. The density of industries installed in the harbor, however causes sometimes problems to identify the different sources of pollution. However, the four weeks sampling allowed to recognize specific emissions and to identify low or high pollutant mass deposition rates.

**Keywords**: atmospheric dust, PCBs, PCDD/Fs, Sr-Nd-Pb isotopic tracers, industrial pollution, steel plant, thermal power plant, passive air samplers (PAS), passive samplers (sigma-2), bio-monitoring, Strasbourg, Kehl, Vosges Mountains.

C'est le moment de remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnées au cours de ces années de thèse et de leur faire part de toute ma gratitude.

Je remercie vivement Peter Stille et Maurice Millet pour m'avoir fait confiance et m'avoir confié ce beau projet. La qualité de l'encadrement dont j'ai bénéficié durant cette thèse a fortement contribué à la réussite de ce travail, et je suis très sincèrement reconnaissante envers Peter et Maurice pour toute la disponibilité dont ils ont fait preuve au cours de ces trois années.

Je remercie également François Gauthier-Lafaye, Jérôme Viers, Philippe Garrigues et Thomas Nägler d'avoir accepter de juger ce travail. Mes remerciements vont aussi à François Chabaux et à tous les membres de l'équipe de géochimie pour m'avoir accueillie et pour leur aide.

Je remercie aussi le Conseil Régional d'Alsace pour la bourse de thèse dont j'ai bénéficié, Mme Wörner de la ville de Kehl, ainsi que les responsables du projet Peps au CNRS.

Au cours de ce travail, de nombreuses personnes ont été mises à contribution pour installer les capteurs. Je les en remercie très sincèrement, et plus particulièrement Mme Weber, Mme Oudet, Mme Auzet, le personnel de la piscine d'Auenheim, .... Un grand merci à Sylvain pour son aide lors de l'échantillonnage.

J'adresse un remerciement particulier à tous les thésards rencontrer au cours de ces années strasbourgeoises. Les amitiés liées avec toutes ces personnes ont été très importantes et ont permis d'avoir une bonne ambiance de travail ! Je souhaite à tous (Marie-Laure, Estelle, Damien, Florian, Alexandre, Thiébaud, Adrien, Izabella sans oublier Josué) beaucoup de bonheur pour la suite ! Je n'oublierai certainement pas l'équipe du LPCA, avec Caroline, Coline, Claude, Olivier, Jean-Jacques et Mélanie P.!!! J'ai également côtoyé la grande famille des géologues ! Je salue donc Francis, Anne-So, Flavia, Etienne, Geoffroy, Jérémie, Emilie, Martin & Co..., Ludovic et Mélanie D.... Qui de mieux que Francis pour rallier toute l'équipe de géophysiciens. Je souhaite bonne continuation à Julia, Chloé (et Pef !), Elise, Zach, Pierre, Anthony, Mélanie G. & Co.

Mes derniers remerciements vont bien sûr à ma famille, mes frères et sœurs. Je remercie très sincèrement mes parents pour tous ce qu'ils nous ont appris, pour leur éducation, et pour m'avoir soutenue tout au long de mes études. Un merci particulier à Aurélie, Nathalie et Sabrina pour l'aide qu'elles m'ont fournies au cours de ces années d'études supérieures, et à Momo pour son aide et son soutien.

- AASQUA: Associations Agrées de Surveillance de la Qualité de l'Air
- ADEME: Agence De l'Environnement Et de la Maitrise de l'Energie
- AEE: Agence Européenne de l'Environnement
- AFSSA: Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
- ASE: Accelerated Solvent Extraction
- CCNVCC: Convention Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique
- COV: Composés Organiques Volatils
- DDT: Dichlorodiphenyl-trichloroethanes
- DJT: Dose Journalière Tolérable
- **GC-ECD:** Gas Chromatography Electron Capture Detection (chromatographie gazeuse munie d'un détecteur à capture d'électron)
- GIEC: Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
- HAP: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
- HCB: Hexachlorobenzène (Hexachlorobenzene)
- HCH: Hexachlorocyclohexanes
- **HR-GC-MS:** High Resolution Gas Chromatography Mass Spectrometry (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
- IAEA: International Atomic Energy Agency (Agence internationale de l'énergie atomique)
- ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (spectromètre d'émission optique)
- ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (spectromètre de masse à source plasma)
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- LCSQA: Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
- MC-ICP-MS: Multi-collection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (spectromètre de masse à source plasma et multi-collection)
- OMM: Organisation Météorologique Mondiale
- OMS (WHO): Organisation Mondiale de la Santé (World Health Organisation)
- **ONU:** Organisation des Nations Unies
- **PBDE:** Polybromodiphényléther (Polybrominated diphenyl ethers)
- PCB: Polychlorobiphényles
- PCB-DL: PCB Dioxin-Like
- PCB-NDL: PCB Non Dioxin-Like
- PCDD/F: Dioxines/ Furannes
- **PM**<sub>10</sub>: (Particulate Matters) Particules en suspension dans l'air (diamètre inférieur à 10 μm)

PM<sub>2,5</sub>: (Particulate Matters) Particules en suspension dans l'air (diamètre inférieur à 2,5 μm)
PNUE: Programme des Nations Unies pour l'Environnement
POPs: Polluants Organiques Persistants (Persistent Organic Pollutants)
PUF: Polyurethane Foams
REE: Rare Earth Element
TEF: Toxic Equivalent Factor (Facteur d'équivalence toxique)
TEQ: Toxic Equivalent Quantity (Quantité d'équivalence toxique)
TIMS: Thermal Ionization Mass Spectrometry (Spectromètre de Masse à Thermo-Ionisation)
UE: Union Européenne
UIOM: Usines d'Incinération des Ordures Ménagères
USEPA: United States Environmental Protection Agency

# Liste des abréviations des principales industries de la région de Strasbourg-Kehl

CWI: Incinérateur de déchets chimiques (Strasbourg)

PH: Port aux pétroles (Strasbourg)

DWI: Incinérateur de déchets domestiques (Strasbourg)

**OR**: Raffinerie de Reichstett (Reichstett)

PP: Manufacture de papier (Strasbourg)

BHPS: Centrale de cogénération biomasse et l'usine de bio-combustibles (Kehl)

TTP: Centrale thermique (Kehl)

SP: Aciérie (Kehl)

ntroduction générale
----------------------

# Contexte scientifique

1. La pollution atmosphérique	25
1.1. Définition de la pollution de l'air	25
1.2. Caractéristiques des aérosols	27
1.3. Organismes de surveillance de la qualité de l'air	29
2. Les mesures de l'air	
2.1. Les capteurs de mesure	
2.1.1. Utilisation des capteurs actifs	
2.1.2. Utilisation des capteurs passifs	
2.2. Les biomonitors	
3. La pollution atmosphérique : organique et inorganique	
3.1. Les composés organiques	
3.1.1. Les polychlorobiphényles (PCBs)	
3.1.2. Les dioxines et furannes (PCDD/Fs)	
3.2. Les particules inorganiques : les principales sources	40
3.2.1. Les sources naturelles	40
3.2.2. Les sources anthropiques	
3.2.2.1 Les émissions du trafic routier	
3.2.2.2 Les émissions industrielles	
4. Utilisation des isotopes dans le traçage de pollution atmosphérique	45
4.1. Les isotopes du Pb	45
4.1.1. Principaux pôles de pollution	45
4.1.2. Les isotopes du Pb dans les aérosols	
4.2. Les isotopes du Sr et du Nd	49
4.3. Les nouveaux traceurs isotopiques	51
5. Références	54

# Contexte scientifique

1. Description des sites et stratégie d'échantillonnage	75
1.1. Sites d'étude	75
1.2. Données climatologiques	77
1.2.1. Direction des vents	77
1.2.2. Température de l'air	77
1.3. Méthodes et stratégie d'échantillonnage	
1.3.1. Les capteurs passifs	
1.3.2. Les écorces d'arbres	
2. Techniques d'échantillonnages	
2.1. Les écorces d'arbres	
2.2. Capteurs passifs : PCB	
2.3. Capteurs passifs : métaux	
2.4. Taux de déposition massique	
3. Méthode d'extraction et d'analyse des PCB	
3.1. Les résines XAD-2	
3.2. Les écorces d'arbres	
3.3. Analyse par GC-ECD	
3.4. Validation de la méthode	94
3.4.1. Les résines XAD-2	94
3.4.2. Les écorces d'arbres	95
4. Analyse des dioxines	
5. Analyse des éléments majeurs, traces et isotopes	
5.1. Minéralisation des échantillons	
5.1.1. Attaque acide sur plaque (poussières)	
5.1.2. Attaque acide par micro-onde (écorces d'arbres)	
5.2. Séparation chimique Sr-Nd-Pb	
5.3. Analyse par spectrométrie de masse	
5.3.1. MC-ICP-MS	
5.3.2. TIMS	101
5.3.3. Contrôle des standards de références	101
6. Références	

Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence

1. Introduction	111						
2. Materials and methods							
2.1. Sampling site and method	112						
2.2. Extraction and purification of organic pollutants from tree barks	113						
2.3. PCB and PCDD/F determinations	113						
2.4. Extraction and analysis of trace metals in tree barks	115						
3. Results and discussion	.116						
3.1. Type of accumulation	.116						
3.2. PCDD/Fs	.116						
3.3. PCBs	.118						
3.4. Trace metals	121						
3.5. Comparison of organic/inorganic pollution	121						
4. Conclusion							
5. References	126						

# **Chapitre 4**

Assessment of atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring. Part I: Trace element analysis

1. Introduction	137
2. Materials and methods	138
2.1. Sampling sites	138
2.2. Microwave acid digestion of tree bark	140
2.3. Assessment of pollution	140
3. Results and discussion	142
3.1. Ternary diagrams	142
3.2. Enrichment factor	143
3.3. The geoaccumulation index	144
4. Summary and conclusion	146
5. References	151

Assessment of atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring. Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing.

1. Introduction	
2. Materials and methods	163
2.1. Sampling sites	163
2.2. Microwave acid digestion of tree bark	163
2.3. Chemical separation of Sr, Pb and Nd	163
3. Results and discussion	164
3.1. Sr, Nd, Pb isotope ratios	
3.2. Sr, Pb and Nd isotopic distribution maps	166
3.3. Combination of trace metals and isotope ratios	168
4. Conclusion	170
5. References	171

# Chapitre 6

Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs.

1. Introduction	181
2. Materials and methods	183
2.1. Chemical reagents and standard solutions	183
2.2. Sampling sites	183
2.3. Calibration of XAD-2 passive samplers	184
2.4. Extraction and purification of PCB extracts	184
2.5. Extraction and purification of tree barks	185
2.6. Analytical method	185
2.7. Quality assurance/quality control (QA/QC)	185
3. Results and discussion	186
3.1. PCBs in the atmosphere	186
3.1.1. Spatial and temporal variations	186
3.1.2. PCB enrichments in the atmosphere (events)	188
3.1.3. Characterization of the PCB homologues and their relative abundance	ces in
function of the sampling sites	189
3.2. PCDD/Fs in urban and industrial area	191
3.3. Calculation of sampling rates through calibration campaign.	192

+. References	170
4 References	196
3.5. Air/bark comparison	194
3.4. PCB concentration determined after calibration of PAS	193

Chemical and isotopic properties and origin of airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments

1. Introduction	207					
2. Sampling and analytical method						
2.1. Acid digestion	211					
2.2. Chemical separation of Sr, Nd, Pb	211					
2.3. PCB analysis	211					
3. Results and discussion	212					
3.1. Site dependent trace metal depositions	212					
3.2. Ternary diagrams						
3.3. Pb, Sr and Nd isotopic compositions of PM	216					
3.4. Temporal and Spatial Variations of Sr, Nd and Pb isotopic compositions and concentrations	218					
3.5. The Temporal and Spatial Variation of the atmospheric PCB concentrations	223					
4. Conclusion						
5. References	225					

# Conclusion générale

1. Les écorces d'arbres : l'étude du passé	
2. Les mesures actuelles de l'air : utilisation des capteurs passifs	
3. Références	
Liste des figures / Liste des tableaux	
Annexes	

# Introduction générale

L'histoire de la terre est marquée par une évolution continuelle du climat sous l'influence de phénomènes naturels (astronomiques, géologiques et biologiques) évoluant sur de longues périodes. Des événements d'origine naturelle, comme les éruptions volcaniques par exemple, peuvent également induire des changements brutaux dans la composition atmosphérique. Depuis la révolution industrielle, de nombreux polluants ont été introduits dans l'atmosphère, sur des intervalles de temps beaucoup plus court, par les machines à vapeur, les cheminées industrielles, l'exploitation et l'utilisation du charbon,... De nos jours la pollution atmosphérique semble s'accentuer par une forte urbanisation et l'augmentation à grande échelle des mégalopoles fortement industrialisées. Cette pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et sur la biosphère comme le réchauffement climatique du fait de la présence d'aérosols et de leurs effets sur le bilan radiatif de la Terre. La pollution atmosphérique accompagnant le développement économique des pays industrialisés, certains d'entre eux, ayant pris conscience des risques, cherchent à contrôler leurs émissions.

Cette conscience de l'impact néfaste de la pollution sur la santé de l'Homme et sur son environnement direct a incité les Etats à mettre en place des politiques et des lois adaptées à la protection de l'environnement. En Europe et particulièrement en France des lois ont été adoptées dont les objectifs consistent à prévenir, à surveiller, à réduire ou à supprimer les pollutions atmosphériques, à préserver la qualité de l'air et, à ces fins, à économiser et à utiliser rationnellement l'énergie. Dans ce cadre, La Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie définit la pollution atmosphérique comme étant : « l'introduction par l'homme, dans l'atmosphère ou les espaces clos, de substances ayant des conséquences néfastes de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, et à créer des nuisances olfactives excessives ».

Par ailleurs, de nombreuses équipes scientifiques étudient l'atmosphère et son évolution chimique et œuvrent pour l'amélioration et la compréhension des processus impliqués dans la pollution. Les recherches menées aux pôles, ou dans les glaciers montrent une modification de la composition chimique et isotopique de la composition de l'air datée de l'époque de la révolution industrielle au 19<sup>e</sup> siècle. Depuis cette époque, les besoins de la société n'ont cessé d'augmenter et l'Homme a développé de nouvelles molécules pour y répondre sans se soucier de leurs impacts sur sa santé et son environnement. Plus elles sont complexes, plus il est difficile d'imaginer quelles seront les interactions dans la nature. Le principe de précaution, établi dans le droit français (article 5 de la charte de l'environnement, loi constitutionnelle n°2005-205 du 1er mars 2005), suppose de se référer aux études scientifiques pour établir les risques de dommages susceptibles.

Dans l'optique de définir l'impact des émissions industrielles à l'interface homme-écosystèmes, il est nécessaire d'évaluer quels sont les contaminants actuellement dans l'air, et à quel niveau de concentration. La caractérisation chimique et isotopique des aérosols permet de dresser l'inventaire des émissions et d'en définir les principales sources de contaminants afin de contrôler les niveaux de rejets et sensibiliser les dirigeants à les réduire à travers une politique environnementale.

La région de Strasbourg située dans l'est de la France (région Alsace) à la frontière allemande partage avec la ville de Kehl un port important (Port autonome de la ville de Strasbourg et port de la ville de Kehl) situé sur les bords du Rhin. Une vaste zone industrielle est aménagée sur ce port où sont implantées : une aciérie, une centrale thermique, une usine de production de papier, un incinérateur de déchets chimiques et un incinérateur de déchets domestiques. Au nord de la ville de Strasbourg est implantée la raffinerie de Reichstett. La région est également marquée par un trafic routier important, lié au transport de l'est vers ouest et du nord vers le sud de l'Europe. Le trafic fluvial et ferroviaire y sont également intense. L'ensemble du trafic additionné aux installations industrielles le long du Rhin et la raffinerie de Reichstett rendent la région particulièrement vulnérable aux émissions de particules et de polluants organiques générant sans doute un risque potentiel pour les écosystèmes et les populations de la région.

Ce travail, effectué en trois ans, financé par le conseil régional d'Alsace et la ville de Kehl en Allemagne, a pour principal objectif de qualifier la pollution de l'air dans la région de Strasbourg Kehl. Afin d'estimer la part de chaque source et son étendue dans la région, l'étude est réalisée aussi bien en milieu urbain (centre-ville de Strasbourg, centre-ville de Kehl) qu'en milieu rural sans oublier la zone industrielle. En milieu rural, l'étude est menée dans deux cas de configuration : une zone rurale dépourvue de toute installation industrielle et qui semble non affectée par la zone industrielle de Strasbourg. La deuxième zone rurale (Village de Auenheim, Allemagne) est située à proximité de l'aciérie. En parallèle de cette étude, le fond géochimique de la région va être caractérisé grâce à des échantillons prélevés dans le bassin versant expérimental du Strengbach, Aubure, de la Forêt des Vosges (loin de toute zone industrielle et du trafic routier).

Pour mener à bien ce projet, différents types de polluants ont été ciblés. Etant donné le peu de données qui existe en France quant à la pollution en PCBs, cette thèse a pour but d'en établir les concentrations dans cette région. La pollution organique (dioxines et furannes et PCBs) et la pollution inorganique (analyse des éléments traces et traçage isotopique par le strontium, néodyme et plomb) sont évaluées simultanément. Ainsi les émetteurs principaux seront identifiés. Les deux types de polluants, à priori commandés par différentes phases gazeuses et particulaires, peuvent aller de paires. Au final, lorsque les pollutions organiques et inorganiques sont liées, l'utilisation de ces traceurs permet alors de tracer la double pollution.

Le second objectif de cette thèse est de caractériser la pollution métallique à l'aide de

nouveaux capteurs passifs. Jusqu'à présent, la méthode utilisée pour collecter les poussières était toujours les capteurs actifs. Alors que les capteurs passifs sont couramment utilisés pour les polluants organiques, les capteurs passifs de type « sigma-2 » utilisés dans ce travail et élaborés par le centre de météorologie de Freiburg (Allemagne) permettent d'établir les taux de déposition massiques, avec un pas d'échantillonnage de 4 semaines. A la différence des capteurs actifs, le temps de collection des poussières pour avoir la quantité suffisante, pour les mesures des concentrations des éléments traces et des rapports isotopiques, est plus long. La pertinence de ce type de capteur pour les études environnementales sera démontrée.

Grâce à l'ensemble des données acquises sur les PCBs, les métaux et les rapports isotopiques sur les aérosols actuels, le niveau de la pollution actuelle et ses caractéristiques est comparé avec les écorces d'arbres, indicateurs de la pollution passée.

L'ensemble des échantillons collectés au cours de ce travail, combinés à ceux de la thèse de M. Lahd Geagea, (2007) (collectés sur la période de 2004 à 2007) permettent d'établir des cartes de distributions du degré de la pollution des métaux à l'échelle de la région. De même, des cartes de distribution sont également réalisées à partir des isotopes du Pb, Sr et Nd ce qui mettra en évidence les sources de pollutions en zone industrielle, urbaine et rurale.

Cette thèse s'articule autour de 7 chapitres présentant les résultats des PCBs, métaux et les isotopes du Pb, Sr et Nd dans les écorces d'arbres (chapitre 3, 4 et 5) et les aérosols (chapitre 6 et 7) :

- Le **chapitre 1** (Contexte scientifique) dresse un état des connaissances avec une synthèse des principaux travaux réalisés jusqu'à aujourd'hui sur l'étude de la pollution urbaine.
- Le **chapitre 2** (Matériels et méthodes) fait état des techniques et méthodes utilisées dans ce travail.
- Le chapitre 3 présente l'étude de la qualité de l'air à travers l'analyse des PCDD/Fs, PCBs et métaux dans les écorces d'arbres.
- Le **chapitre 4** présente la caractérisation de la pollution atmosphérique par les écorces d'arbres et l'étude des éléments traces.
- Le **chapitre 5** présente la caractérisation de la pollution atmosphérique par les écorces d'arbres par l'étude des rapports isotopiques du Pb, Sr et Nd.
- Le chapitre 6 présente la détermination des concentrations en PCDD/Fs, PCBs dans l'air,

à l'aide de capteurs passifs.

- Le **chapitre** 7 décrit la caractérisation chimique et isotopique des particules atmosphériques à l'aide de capteurs passifs.
- Conclusion générale présentée sous forme d'une discussion générale.

# **Contexte scientifique**

# 1. La pollution atmosphérique

# 1.1. Définition de la pollution de l'air

La pollution de l'air est engendrée par l'émission dans l'atmosphère, de façon naturelle ou anthropique, de composés organiques ou inorganiques qui peuvent être par la suite transportés sur de longues distances. Le cycle des polluants dans l'air suit un mécanisme en trois étapes : émission, transport et dépôt (figure 1).



Figure 1 : Emissions, transports et dépôts de polluants

# • Emissions

Les émissions dans l'atmosphère sont nombreuses et variées et peuvent être naturelles ou anthropiques. Les sources naturelles sont d'origine marine, terrigène et volcanique et sont mises en suspension dans l'atmosphère (à l'exception des éruptions volcaniques) grâce à des processus mécaniques (érosion éolienne, déferlement des vagues...). Ces particules ont des compositions chimiques variables et reflètent la composition du sol dont elles sont originaires. Leur mise en suspension dans l'atmosphère dépend essentiellement de l'intensité du vent. Les particules d'origine anthropique regroupent majoritairement les émissions dues aux rejets industriels, à l'incinération et à l'utilisation de combustibles fossiles de type pétrole, gaz naturel ou charbon. D'autres sources anthropiques sont émises dans l'atmosphère sous l'action du vent (carrières, cimenteries, usure des pneus et plaquettes de frein, agriculture...).

Les polluants émis dans l'atmosphère peuvent être :

- des oxydes,

- des composés organiques volatils (COV) tels que les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants, ...,
- des polluants organiques persistants (POPs) : dioxines (PCDD), furannes (PCDF), Polychlorobiphényls (PCB), pesticides, ...
- des poussières (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>),
- des métaux.

Sous l'influence de la dynamique atmosphérique et du rayonnement solaire, des polluants secondaires sont formés par transformations chimiques de certains polluants primaires (réaction photochimique, acido-basique, oxydo-réduction) et par transformation physique (nucléation, condensation, coagulation) (Raes et al., 2000; Holmes, 2007).

### Transports

Le transport de polluants se fait en fonction de la taille des particules émises dans l'atmosphère et des conditions météorologiques (vent, humidité, température) (cf. paragraphe 1.2). Trois types sont distingués selon l'étendue de la pollution :

- la pollution à l'échelle locale : la pollution reste restreinte autour de la source d'émission (quelques kilomètres),
- la pollution à l'échelle régionale : elle peut être constatée jusqu'à plus de mille kilomètres autour de sa source (ex : les pluies acides qui entraînent le dépérissement des forêts et la dégradation des sols),
- la pollution globale ou planétaire : ses effets sont visibles à l'échelle de la planète (ex : réchauffement climatique dû à l'accumulation de certains gaz à effet de serre)
- Dépôts

Les particules atmosphériques peuvent se déposer sur les surfaces bâties, les sols, la végétation ou sur les eaux de surface, soit par des processus de dépôt humide associés aux précipitations (pluies, brouillard, neige, grêle), soit par des processus de dépôt sec, sous l'effet de la gravité terrestre.

### 1.2. Caractéristiques des aérosols

Les particules solides ou liquides peuvent rester un certain temps en suspension dans l'air sans se redéposer et sont alors appelées aérosols. Ces particules ont une taille qui varie de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Les aérosols émis par l'homme correspondent uniquement à environ 2-3% du total des particules émises dans l'atmosphère (Gieré et Querol, 2010).

Le transport des aérosols est fonction de la taille des particules et des conditions météorologiques (vent, humidité, température) (Prospero et al., 1983). Les particules les plus volumineuses (>10  $\mu$ m) se déposent très rapidement par sédimentation (figures 2 et 3). Les particules de taille comprise entre 0,1 et 10  $\mu$ m ont un temps de résidence d'une semaine dans la troposphère (altitude de 8 à 15 km en fonction de la latitude) et de quelques mois à quelques années dans la stratosphère (altitude jusqu'à 40-60 km). Les particules très fines, de 0,001 à 0,1  $\mu$ m, ont également une durée de vie très faible allant de plusieurs dizaines de minutes à quelques jours (perte par diffusion et choc).



Figure 2 : Distribution du temps de résidence en fonction de la taille des particules et de l'altitude (Prospero et al., 1983)

Trois modes de formation des aérosols (Whitby, 1978) sont distingués, et par conséquent en fonction de leur taille (figure 3) :

- le mode « nucléation » ou mode « Aitken » produit des particules fines de diamètre < 0.08µm. Il s'agit de la transformation d'une phase gazeuse en une phase condensée (liquide ou solide) accompagnée par l'apparition d'inclusions de noyaux de la phase condensée dans la phase gazeuse : c'est la nucléation à partir d'un précurseur gazeux.</li>
- le mode « accumulation » produit des particules fines de diamètre compris entre 0.08<d<2µm. Elles sont constituées de noyaux de condensation hétérogènes des gaz sur des particules atmosphériques préexistantes et de particules du mode « nucléation » coagulées.
- le mode « particule grossière » génère des particules de diamètre aérodynamique moyen > 2µm. Elles sont produites par l'action mécanique du vent, de la pluie, des embruns.



**Figure 3 :** (A) Distribution de la taille des particules en nombre (courbe rouge) et en volume (courbe violette). L'origine des particules est indiquée en gris, le mode de formation est indiqué dans les rectangles blancs. (B) Procédés de dépôt des aérosols. (C) Dépôt des particules dans le système respiratoire. (Gieré et Querol, 2010)

Les particules grossières sont en volume les plus importantes (figure 3). Cependant, les particules fines représentent la majeure partie des aérosols en proportion (figure 3).

Chez l'homme, l'assimilation de ces éléments se fait par inhalation, ingestion ou par contact direct avec la peau. Les particules fines sont les plus dangereuses en raison de leur petite taille qui leur permet de s'infiltrer jusque dans les alvéoles pulmonaires, d'être transportées par le sang et de s'accumuler dans les organes provoquant notamment des troubles respiratoires.

### 1.3. Organismes de surveillance de la qualité de l'air

Différentes organisations travaillent pour une amélioration et un contrôle de la qualité de l'air à différents niveaux. A l'échelle mondiale, l'Organisation des Nations Unies (ONU) à travers la convention cadre des nations unies sur le changement climatique (CCNUCC) œuvre à proposer des solutions pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Le protocole de Kyoto est un des traités élaborés par cette convention. Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), créé sous l'impulsion de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a pour mission d'évaluer les risques et conséquences des changements climatiques.

En Europe, l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE) sous l'égide de l'Union Européenne (UE) se consacre à l'amélioration de la qualité de l'air à travers l'élaboration de rapports et la mise en place de directives appliquées à l'échelle européenne. Elle s'occupe entre autres de dresser des inventaires des émissions de polluants et met les données à disposition des états membre de l'Union Européenne. Elle a également à charge de vérifier les politiques adoptées par chaque pays membre pour le contrôle de la qualité de l'air. L'AEE a participé à la mise en place de la nouvelle directive européenne 2008/50/EC concernant « la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe ». Cette directive fixe les valeurs limites à ne pas dépasser pour les PM<sub>10</sub> en vigueur depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2005, soit 50  $\mu$ g.m<sup>-3</sup> par jour. Cette valeur ne doit pas être dépassée plus de 35 fois par année civile, avec un taux de dépassement de 50%. Pour le Pb, les émissions annuelles ne doivent pas dépasser 0,5  $\mu$ g.m<sup>-3</sup> par jour.

En France, la surveillance de la qualité de l'air est régie par la loi LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie, Loi-cadre n°96-123, 30 décembre 1996). Cette loi rend obligatoire la surveillance de la qualité de l'air, la définition d'objectifs de qualité, l'information du public, l'élaboration d'un Plan régional de la qualité de l'air, d'un Plan de protection de l'atmosphère et d'un Plan de déplacement urbain. Le ministère de l'écologie et du développement durable s'appuie sur trois organismes pour appliquer la loi, prévenir et informer sur la qualité de l'air :

 les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) regroupées au sein d'ATMO France. En Alsace, l'association agréée est l'ASPA-Alsace.

- l'Agence De l'Environnement Et de la Maitrise de l'Energie coordonne toutes ces associations (ADEME).
- le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

#### 2. Les mesures de l'air

Les gaz habituellement mesurés dans l'air sont les suivants :  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $O_3$ , CO, et le benzène ainsi que les particules  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ . Différents types de capteurs sont utilisés pour mesurer les polluants avec un pas horaire, quotidien, de quelques jours ou de plusieurs semaines. Les capteurs ayant un système de pompage sont dits actifs, les autres passifs. Les mesures indirectes de l'air sont possibles grâce à l'utilisation de biomonitors capable d'accumuler les polluants de l'air sur plusieurs années.

### 2.1. Les capteurs de mesure

### 2.1.1. Utilisation des capteurs actifs

La pollution de l'air est habituellement mesurée à l'aide de capteurs actifs qui sont équipés d'une pompe permettant le prélèvement des échantillons d'air. Ces capteurs sont utilisés aussi bien pour les mesures de gaz que pour les particules grâce à un filtre collectant la phase particulaire. Ce type d'appareil permet d'une part de traiter les données avec un pas horaire ou journalier et d'autre part d'établir d'une manière quasi instantanée le degré de pollution, notamment dans les grandes agglomérations où les capteurs actifs sont largement utilisés.

Des études ont été menées avec ce type de capteurs sur les niveaux de concentration des polluants organiques et inorganiques dans le monde : dans les grandes villes, en milieu urbain, rural, et jusqu'aux pôles. Différentes familles de polluants organiques ont été analysées : pesticides, PCDD/ Fs, PBDEs, PCBs, HCHs, DDTs, HCB, PAHs, chlordanes (Halsall et al., 1995; Chevreuil et al., 1996; Coleman et al., 1997; Lohmann et al., 2000; Mandalakis et al., 2002; Biterna et Voutsa, 2005; Morville et al., 2005; Scheyer et al., 2005; Schummer et al., 2010a,b; Halse et al., 2011), mais aussi les PM<sub>2 5</sub>, PM<sub>10</sub> et les métaux (Lahd Geagea et al., 2008a, Widory et al., 2004, 2010).

#### 2.1.2. Utilisation des capteurs passifs

Cette technique est qualifiée de « passive » car le flux d'analyte à travers les capteurs se fait de manière non forcée. Ils sont dépourvus de pompes et sont couramment utilisés pour les études de polluants organiques. Les capteurs les plus connus sont les PUFs (polyurethane foams), des mousses de polyuréthane qui recueillent principalement la phase gazeuse (Harner et al., 2004, 2006; Tuduri et al., 2006; Hazrati et Harrad, 2007; Chaemfa et al., 2008; Melymuk et al., 2011). Les capteurs mis au

point par Wania et al., (2003) utilisent les résines XAD-2 comme adsorbant des composés lipophiles (Hayward et al., 2010; Shunthirasingham et al., 2010; Wang et al., 2010) mais sont encore peu utilisés. En effet, l'approche de Wania et al., (2003) suppose une accumulation linéaire des capteurs sur toute la période d'échantillonnage.

L'utilisation des capteurs passifs présente de nombreux avantages. C'est un dispositif d'échantillonnage léger, peu coûteux, facilement transportable dans des endroits peu accessibles et dépourvu d'alimentation électrique. Le principal inconvénient par rapport aux capteurs actifs est la durée d'échantillonnage : du fait de l'absence de pompage de l'air, une durée d'exposition plus grande est nécessaire afin d'obtenir une quantité suffisante d'analyte.

Les données recueillies par les capteurs passifs ne peuvent être directement comparées aux données obtenues avec les capteurs actifs : la calibration de ces capteurs afin de déterminer un taux de conversion entre les masses déposées et les masses déposées par unité de volume est assez difficile (Tuduri et al., 2006). Les conditions climatiques (température, humidité) jouent un rôle important dans l'adsorption des polluants sur les capteurs et les études menées en chambre sont une étape pour évaluer ces taux de conversion.

Malgré ces inconvénients, l'utilisation des capteurs passifs pour qualifier les niveaux de pollution dans différents types de milieux (industriel, urbain et rural) est adaptée pour une étude sur de longues périodes d'échantillonnages.

# 2.2. Les biomonitors

Afin de qualifier la pollution atmosphérique passée, différentes matrices sont utilisées en fonction de l'époque d'intérêt : les sédiments et les tourbières pour des périodes de temps plus anciens (quelques milliers d'années) et les végétaux tels que les mousses, lichens et écorces d'arbres pour des périodes plus récents (de 1 à 2 ans jusqu'à quelques dizaines d'années).

Les études menées pour qualifier les émissions atmosphériques passées ont lieu sur des matrices accumulatrices de dépôts indemnes de tout mélange dû à l'intervention de l'homme ou des organismes vivants. Par exemple, les études menées sur les sédiments ou les tourbes permettent de retracer l'évolution de la qualité de l'air sur plusieurs centaines d'années (Martínez Cortizas et al., 2002; Le Roux et al., 2005; Kamenov et al., 2009; Forel et al., 2010; Thevenon et al., 2011). L'ère industrielle, postérieure à 1800, est ainsi caractérisée par une augmentation de la concentration en métaux dans la tourbe. Plus récemment, depuis l'utilisation des essences au plomb dans les années 1980, une diminution du rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb (de 1.20 à 1.13) a également été observée. Ces types d'échantillons sont particulièrement intéressants pour identifier sur une grande échelle de temps les

variations naturelles ou anthropiques de l'air.

Les matrices utilisées pour des périodes de temps plus récentes sont communément les mousses et lichens (Onianwa, 2001; Rühling et Tyler, 2004; Cloquet et al., 2006a; Hissler et al., 2008; Carignan et al., 2009; Harmens et al., 2010), et moins fréquemment les études sur les écorces d'arbres (Lahd Geagea et al., 2007, 2008b; Catinon et al., 2009a; Faggi et al., 2010; Guéguen et al., 2011). Les mousses n'étant accrochées à leur substrat que par les rhyzoïdes, elles ne peuvent prélever les nutriments dans l'arbre et échangent donc avec l'air grâce à leurs feuilles. Les lichens n'ont ni racines, ni feuilles et absorbent les polluants par l'eau de pluie et l'air. Leur diversité reflète la qualité de l'air : un air pur se traduit par une plus grande variété de lichens, faisant ainsi de cette matrice un bon indicateur de la qualité de l'air.

Des études récentes réalisées sur les arbres montrent que la couche externe du tronc, le suber ou écorce, est une couche de cellules mortes qui intègre passivement les polluants de l'air (Catinon et al., 2008, 2009a,b; 2011). En effet, le tronc d'arbre est composé de l'intérieur vers l'extérieur par (figure 4) :

- le duramen, bois mort du tronc d'arbre.
- le bois d'aubier (ou xylème secondaire), partie principale de l'arbre, cellules vivantes produites par le cambium. Chaque année, un nouveau xylème se forme, il s'agit des cernes.
- le cambium, partie qui entraîne la croissance de l'arbre. Il produit l'aubier vers l'intérieur, et le liber vers l'extérieur.
- le liber (phloème secondaire), composé de cellules mortes excepté dans sa partie la plus interne, permet la circulation de la sève.



Figure 4 : Coupe transversale du tronc de l'arbre (http://www.afd-ld.org)

le phellogène, produit vers l'extérieur le suber ou liège (cellules mortes) et vers l'intérieur le phelloderme (cellules vivantes). Le suber est principalement constitué de subérine (polymère lipidique) qui empêche le transfert des polluants vers l'intérieur de l'arbre. L'écorce d'arbre ou rhytidome est composée de cellules mortes et du suber. L' utilisation des écorces d'arbres a été prouvée dernièrement à partir de l'analyse des métaux et particules intégrées physiquement dans la structure de l'écorce (Catinon et al., 2009b). Le dépôt de surface est constitué de 80% de matière organique, les fractions géogéniques et anthropiques étant de 10% chacune (Catinon, 2010). Le suber est une couche apoplastique, lipophile, qui capte les aérosols et les stocke sur de longues périodes. Les éléments les plus solubles (Sb, Sn, Sr, Cu, Mn, Co et Zn) peuvent être lessivés sous l'action de la pluie (Catinon et al., 2008). Cependant, ils peuvent être ré-adsorbés sur la matière organique ou l'argile contenue dans l'écorce, limitant ainsi leur perte (Catinon et al., 2008). Une perte des polluants par guttation ou volatilisation des composés organiques peut également avoir lieu.

Alors que les polluants sont passivement intégrés dans l'écorce, une diffusion de ces derniers dans les tissus internes de l'arbre est aussi à prendre en compte. Le pH de l'écorce joue un rôle dans le transfert entre le suber et les parties internes du tronc. La subérine est chargée négativement et va fortement retenir les cations, comme le Pb. Ainsi, cette barrière ne permet pas le transfert des éléments tels que Fe, V, Pb, Cr et Al. Un pH faible favorise l'immobilisation des cations. Le pH des écorces d'arbres est influencé par l'âge de l'arbre, l'espèce, la nature des polluants ou encore les conditions météorologiques. Les éléments nutritifs comme Ca, K, Mg, P sont principalement intégrés dans l'arbre par absorption racinaire et peuvent enrichir le suber par transpiration subérienne (Catinon, 2010).

L'accumulation sur de longues périodes est ainsi démontrée, notamment par l'étude sur les isotopes du Pb dans les pins (*Pinus Sylvestris*) (Patrick et Farmer, 2007; Catinon et al., 2009b). De même, les composés organiques mesurés dans l'écorce (pesticides, PCBs, PBDEs ...) ont été comparés à la somme des concentrations mesurées dans l'air pendant plusieurs années et montrent des variations linéaires (Salamova et Hites, 2010), ce qui prouve que les écorces sont bien des bioaccumulateurs de polluants.

### 3. La pollution atmosphérique : organique et inorganique

Parmi les différents types de polluants trouvés dans l'atmosphère, deux catégories vont être présentées dans cette étude : les polluants regroupant les molécules organiques, et les polluants inorganiques tels que les métaux.

### 3.1. Les composés organiques

Parmi les polluants organiques, les composés halogénés présentent des dangers pour l'environnement, car ils sont difficilement dégradables et toxiques pour l'homme. La Convention de Stockholm fixe, pour une dizaine de familles de composés, les efforts à mener pour en interdire les émissions ou les réduire considérablement le cas échéant. Deux familles de composés vont être étudiées dans ce travail : principalement les polychlorobiphényles et, de manière plus succincte les dioxines et furannes.

## 3.1.1. Les polychlorobiphényles (PCBs)

Les polychlorobiphényles (PCBs) sont une famille de composés organiques synthétisés par l'homme pour la première fois en 1881, de formule brute  $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ , avec *n* compris entre 1 et 10 (figure 5). Ils sont au total 209 congénères, distinguables par le nombre et la position des atomes de chlore sur le groupe benzénique. Les propriétés physico-chimiques de chaque isomère découlent de la position occupée par les atomes de chlores.



**Figure 5 :** Formule chimique développée des PCBs. Le chiffre indique la position des atomes de Cl

La classification de Ballschmiter et Zell, (1980) (tableau 1) donne un numéro à chaque congénère en fonction de la position occupée par le Cl sur chaque phényle, et est plus pratique que la nomenclature

		0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456
	0																				
	2	1	4																		
	3	2	6	11																	
	4	3	8	13	15																
	23	4	16	20	22	40															
	24	7	17	25	28	42	47														
2	25	9	18	26	31	44	49	52													
	26	10	19	27	32	46	51	53	54												
	34	12	33	35	37	56	66	70	71	77											
1	35	14	34	36	39	58	68	72	73	79	80										
	234	21	41	55	60	82	85	87	89	105	108	128									
	235	23	43	57	63	83	90	92	94	107	111	130	133								
1100	236	24	45	59	64	84	91	95	96	110	113	132	135	136							
(	245	29	48	67	74	97	99	101	102	118	120	138	146	149	153						
	246	30	50	69	75	98	100	103	104	119	121	140	148	150	154	155					
	345	38	76	78	81	122	123	124	125	126	127	157	162	164	167	168	169				
	2345	61	86	106	114	129	137	141	143	156	159	170	172	174	180	182	189	194			
	2346	62	88	109	115	131	139	144	145	158	161	171	175	176	183	184	191	196	197		
	2356	65	93	112	117	134	147	151	152	163	165	177	178	179	187	188	193	201	200	202	
	23456	116	142	160	166	173	181	185	186	190	192	195	198	199	203	204	205	206	207	208	209

Position sur le second cycle (')



1980)

du système IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Par exemple, le congénère 2,3,4, 3',4'-pentachlorobiphenyl est le PCB 105 dans la classification de Ballschmiter et Zell.

Certains isomères ont une structure coplanaire (par la rotation libre autour de la liaison C-C), et sont des analogues aux dioxines : ce sont les « dioxin-like (DL) ». Les autres composés sont appelés « non dioxin-like (NDL)». Parmi eux, sept PCBs représentant plus de 50% des PCBs trouvés dans la nature sont appelés les « PCB indicateurs » (PCB<sub>ind</sub>).

Les PCBs portant une analogie structurale avec les dioxines sont actuellement les seuls considérés comme toxiques, et permettent de calculer la toxicité d'un échantillon (TEQ : Toxic Equivalent Quantity) grâce au facteur de toxicité (TEF : Toxic Equivalency Factor, tableau 2) donné par l'organisation mondiale de la santé (WHO 2005, (Van den Berg, 2006). Ce facteur donne la toxicité par rapport à la dioxine 2,3,7,8 TCDD. Pour indication, le PCB 126 est considéré comme le plus toxique, suivi du PCB 169.

Non-ortho-substituted PCBs	TEF (WHO-2005)
3,3',4,4'-tetraCB (PCB 77)	0.0001
3,4,4',5-tetraCB (PCB 81)	0.0003
3,3',4,4',5-pentaCB (PCB 126)	0.1
3,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 169)	0.03
Mono-ortho-substituted PCBs	
2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB 105) 2,3,4,4',5-pentaCB (PCB 114) 2,3',4,4',5-pentaCB (PCB 118) 2',3,4,4',5-pentaCB (PCB 123) 2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 156) 2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 157) 2,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 167) 2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (PCB 189)	0.00003

Tableau 2 : Facteur de toxicité équivalent donné pour les PCB-DL (Van den Berg, 2006)

De par leur propriété d'isolant électrique et leur stabilité à haute température, les PCBs ont été utilisés comme fluide diélectrique, fluide caloporteur, plastifiant, lubrifiant dans les turbines et les pompes, dans la formation des huiles de coupe pour l'usinage du métal, les soudures, les adhésifs, les peintures et les papiers autocopiants sans carbone. On en retrouvait donc dans de nombreux appareils de la vie quotidienne contenant des condensateurs telle les machines à laver ou sèche-cheveux. Ils étaient aussi utilisés dans les transformateurs électriques pour la distribution et la production d'électricité (Réseau EDF, TGV ...), les installations industrielles, etc...

Les principaux pays producteurs de PCBs ont été les Etats-Unis, où la production industrielle a débuté en 1927 sous l'impulsion de Théodore Swann (Swann Chemical Company) rachetée ensuite par Monsanto Industrial Chemical Company en 1935. La production s'est ensuite étendue en Italie (Caffaro), en France (Protolec), en Allemagne (Bayer AG), en Russie et au Japon (Kanegafuchi Chemical Company). Au total plus d'un million de tonnes de PCBs a été synthétisés dans le monde entre 1930 et 1993 (Breivik et al., 2007). Ces composés sont présents à l'échelle planétaire (figure 6); les pays fortement industrialisés et producteurs sont de toute évidence les plus grands utilisateurs.



Figure 6 : Estimation de l'utilisation des PCBs en tonnes cumulées (Breivik et al., 2002)

Les émissions de PCBs sont aujourd'hui dues aux rejets des industries métallurgiques, aux incinérateurs de déchets, ou encore à la combustion du bois. Ils sont actuellement produits involontairement en raison de conditions spécifiques permettant leur synthèse (cf. paragraphe 3.1.2 les dioxines).

# La toxicité

La toxicité des PCBs sur l'homme a été découverte en 1937, suite à une exposition d'ouvriers de l'usine Monsanto (USA) à des vapeurs de PCBs. Le chloracné, affectant la peau, est une des maladies visibles de l'exposition de l'homme aux PCBs.

Ces molécules sont dangereuses pour l'homme et les animaux car les PCB-DL peuvent se fixer

sur les récepteurs Ah (aryl hydrocarboné) et pénétrer dans la cellule. On observe alors des mutations génétiques, d'où leurs effets cancérigènes et tératogènes. Leur impact sur le système endocrinien est aussi important, entraînant des retards sur le développement neurologique, même à faible dose d'exposition (Brouwer et al., 1999; Schell Jr. et al., 2001).

#### • Impact sur l'environnement

Les propriétés physico-chimiques qui ont rendu les PCBs utiles pour l'industrie sont aussi leurs principaux défauts : ils sont difficilement biodégradables. Ces molécules s'accumulent dans les écosystèmes et présentent des temps de demi-vie relativement longs selon le type de matrice et du congénère (dans l'air  $t_{1/2}$  varie entre 72h et 18 mois entre le PCB 28 et 180; Sinkkonen et Paasivirta, 2000). Les premières études menées dès la fin des années 1960 révèlent les premiers impacts de l'introduction de ces molécules d'origine anthropique dans l'environnement, notamment dans les poissons de la mer Baltique (Jensen et al., 1969) et les présentent comme le nouveau polluant successeur du pesticide DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) (Muller et Korte, 1973; Shea, 1973).

Les PCBs sont des espèces lipophiles et vont donc se retrouver accumulés au niveau des lipides, les graisses. Les émissions de PCBs dans l'air produisent des dépôts atmosphériques dans les sols, les lacs, les sédiments, contaminant les poissons, les fruits et légumes. Ainsi, la chaîne alimentaire est un vecteur de contamination pour l'homme. Le lait maternel est très contrôlé car potentiellement contaminé. De plus, les impacts sur le développement mental de l'enfant, même à faible dose sont démontrés.

Aujourd'hui, de nombreuses études portent sur les concentrations en PCBs, que ce soit dans les sédiments (Manodori et al., 2006; Zennegg et al., 2007; Castro-Jiménez et al., 2008; Bogdal et al., 2010; Zhang et al., 2010), les sols (Wagrowski et Hites, 2000; Motelay-Massei et al., 2004; Salihoglu et al., 2011), l'air (Granier et Chevreuil, 1991; Halsall et al., 1995; Lee et al., 1996; Coleman et al., 1997; Brunciak et al., 2001; Biterna et Voutsa, 2005; Mari et al., 2008; Hu et al., 2010; Halse et al., 2011), les végétaux (Wagrowski et Hites, 1997, 1998; Barriada-Pereira et al., 2004; Tian et al., 2008; Grassi et al., 2010), les animaux, mais aussi chez l'homme (les organes, le sang, le lait maternel) (Vartiainen et al., 1997; Ott et al., 1999; Wittsiepe et al., 2007).

# Réglementation

La vente de produits neufs contenants des PCBs est interdite en France depuis le 2 février 1987. Suite au décret n° 2001-63 du 18 janvier 2001 relatif à la directive européenne 96/59/CE, un inventaire de tous les appareils contenant des PCBs a du être réalisé et ceux-ci devaient être décontaminés avant le 31 décembre 2010. En ce qui concerne les normes pour l'alimentation établies par l'OMS en 2002, la dose journalière tolérable (DJT) de 20 ng.j<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> de masse corporelle a été fixée comme seuil. Elle est également reprise par l'agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA).

#### 3.1.2. Les dioxines et furannes (PCDD/Fs)

Les polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDDs) et polychlorodibenzofurannes (PCDFs), plus couramment appelés dioxines et furannes sont une autre famille de composés organiques plus toxique que les PCBs.

Par comparaison aux PCBs, les deux groupements phényles sont reliés entre eux par deux oxygènes pour les PCDDs, de formule brute  $C_{12}H_{(8-n)}O_2Cl_n$ , et un seul pour les PCDFs,  $C_{12}H_{(8-n)}OCl_n$  (figure 7 a et b). Il existe 75 congénères dans la famille des PCDDs et 135 dans celle des PCDFs.



Figure 7 : Formule chimique développée (a) des PCDDs et (b) des PCDFs

Ces deux familles de composés ont une structure plane et possèdent des propriétés physicochimiques similaires. Elles sont stables à haute température, très peu dégradables et bio-accumulatrices dans l'environnement. Ces molécules ont un temps de demi-vie estimé à presque un siècle dans les sédiments (Kjeller et Rappe, 1995).

Les PCDD/Fs ne sont pas émis intentionnellement par l'homme, et peuvent être naturellement émis par les éruptions volcaniques ou les incendies de forêts. Ces composés se forment en présence de macromolécules carbonées, d'oxygène et de chlore, à température élevée (350°C), par réaction secondaire. Par conséquent, les industries métallurgiques et les incinérateurs sont des sources émettrices de PCDD/Fs car elles regroupent le matériel nécessaire à leur formation. Cette synthèse est appelée la synthèse *de novo*. La seconde voie de synthèse des PCDD/Fs, appelée « des précurseurs » est due à la présence de composés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les PCBs, ou les chlorophénols qui réagissent par condensation ou cyclisation. Les procédés industriels doivent empêcher la formation de ces composés à l'aide de filtres et de refroidisseur.

La toxicité d'un échantillon contenant des PCDD/Fs est calculée, comme pour les PCBs, à partir du facteur de toxicité TEF (tableau 3) donné par l'organisation mondiale de la santé (WHO 2005; Van den Berg, 2006).

Chlorinated dibenzo-p-dioxins	TEF (WHO-2005)
2,3,7,8-TetraCDD	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01
OctaCDD	0.0003
Chlorinated dibenzofurans	
2,3,7,8-TetraCDF	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.03
2,3,4,7,8-PentaCDF	0.3
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01
OctaCDF	0.0003

**Tableau 3 :** Facteur de toxicité équivalent donné pour les PCDD/Fs(Van den Berg, 2006)

Les congénères les plus toxiques sont ceux ayant des atomes de chlore en position 2,3,7 et 8. La molécule la plus dangereuse, le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine (2,3,7,8-TCDD) a malheureusement été rendue célèbre par l'accident de Seveso en Italie, le 10 juillet 1976. L'usine des laboratoires Givaudan produisant le pentachlorophénol (herbicide) a relargué dans l'atmosphère 1 à 5 kg de dioxines suite à une explosion du réacteur chimique. Aucun décès direct n'a été répertorié chez l'homme, mais des cas de chloracné ont été rapportés rapidement chez les enfants et les adultes. Les animaux, beaucoup plus sensibles aux effets de la dioxine ont été plus sévèrement touchés, plus de 3000 morts ont été relevées.

Le second cas de contamination à la dioxine est dû à l'utilisation d'un mélange d'herbicide entre l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T), appelé « agent orange ». Il a été produit par la firme Monsanto (USA) et a été largement utilisé par l'armée américaine lors de la guerre du Viêt Nam. Or, la dioxine 2,3,7,8-TCDD est un sous-produit de la synthèse du 2,4,5-T, elle a donc été déversée en même temps sur les champs et forêts.

Les dioxines et furannes sont comme les PCBs des perturbateurs endocriniens. Complexées au récepteur Ah de la cellule, ils peuvent pénétrer la membrane nucléaire et engendrer la synthèse de protéine jusqu'alors réprimée qui provoquera des dysfonctionnements hormonaux. Alors que les effets cancérigènes sont avérés chez les animaux, ils sont plus discutés chez l'homme. L'OMS défend l'idée que les dioxines seules ne peuvent déclencher un cancer mais sont seulement des promoteurs.

Ces polluants sont avant tout des composés lipophiles et vont s'accumuler dans les graisses, tissus adipeux et le lait maternel. 95% de la contamination aux dioxines de l'homme provient de l'alimentation, principalement par le poisson, le beurre, le lait et la viande. La dose journalière tolérable par l'homme établie par l'OMS est de 1-5 pg TEQ.kg<sup>-1</sup> j<sup>-1</sup> de poids corporel (pc). L'apport par l'alimentation quotidienne est estimé en France à environ 2.3 pg TEQ.kg<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> pc.

Les études relatant les émissions des PCDD/Fs et leur impact sont nombreuses (Alcock et Jones, 1996; Weber et al., 2008; Hites, 2011). Les analyses effectuées sur des sédiments montrent l'importance des émissions industrielles dans l'augmentation de la concentration en PCDD/Fs (Smith et al., 1992; Brzuzy et Hites, 1995) surtout sur la période 1955-1977 en Europe (Beurskens et al., 1993). Les incinérateurs ont été les principaux pollueurs avant que soient améliorés les procédés d'incinération et les filtres en sortie de cheminée. Ils sont suivis par les industries métallurgiques (Wang et al., 2003; Ba et al., 2009). Les émissions dues aux essences sont aussi rapportées (Fattore et al., 1997). Les différentes études menées dans l'air afin de caractériser les concentrations en dioxines et furannes (Lohmann et al., 2000; Wagrowski et Hites, 2000; Katsoyiannis et al., 2010; Umlauf et al., 2010) montrent qu'ils se transportent également jusqu'aux pôles (Hung et al., 2002). Cependant certains congénères tels que l'OCDD se retrouvent principalement dans l'atmosphère par la réaction photochimique du pentachlorophénol (Baker et Hites, 2000).

## 3.2. Les particules inorganiques : les principales sources

Les aérosols inorganiques atmosphériques sont issus de sources naturelles et anthropiques. Les particules d'origine naturelle sont émises en quantité plus importantes et sont caractérisées par une gamme de taille plus large. Des phénomènes naturels comme les émissions volcaniques et l'érosion de terre arides ou semi-arides (Prospero, 1999) constituent les principales sources des particules naturelles. Les particules émises par l'activité anthropique sont générées par la combustion des énergies fossiles, les activités industrielles, l'abrasion et la resuspension des poussières naturelles par le trafic, l'industrie du bâtiment et les activités agricoles. Ces particules ont des tailles plus petites et ont par conséquence des temps de résidence dans l'atmosphère plus longs.

## 3.2.1. Les sources naturelles

L'étude du transport des poussières atmosphériques sur de longues distances a débuté dans les années 1800. Le naturaliste et zoologiste Ehrenberg rapporte le premier un événement de tempête de poussières à la Barbade en 1812. Lors d'une mission de Charles Darwin dans l'archipel du Cap Vert,
celui-ci rapporta des poussières fines de couleur brune recueillies lors d'un événement de poussières. Il les identifia comme venant de l'Afrique de l'Ouest. Deux grands types de vents dispersent les poussières sahariennes: les vents marins allant vers le nord-est et les vents d'est en ouest (Grousset et al., 1998). Les particules les plus fines sont observées jusqu'au Caraïbes (Prospero et al., 1970). Les poussières provenant de l'Afrique du Nord correspondent à 58% du total des poussières émises dans l'atmosphère, suivies par la péninsule Arabe (12%), l'Est de la Chine (8%) et l'Asie centrale (7%). Les poussières de l'hémisphère sud sont principalement originaires d'Australie (Tanaka et Chiba, 2006).

Les poussières du Sahara sont constituées de grains de quartz, feldspaths, micas, minéraux argileux, carbonates, oxydes et minéraux évaporitiques. La taille de ces particules varie entre 1 et 30  $\mu$ m (Engelbrecht et Derbyshire, 2010). Elles sont caractérisées par un enrichissement en Al et Fe par rapport à la croute continentale, et un appauvrissement en Cu, Zn et Pb (Guerzoni et al., 1997). La spéciation de ces trois derniers éléments est différente, diminuant leur solubilité dans l'eau de mer. Les eaux de pluie chargées en poussières sahariennes ont également une composition chimique différente en raison de l'augmentation du pH, d'où une dissolution du calcium et une diminution de la solubilité de Cu, Zn et Pb (Guerzoni et al., 1997). Les éruptions de poussières sahariennes touchant la mer Méditerranée proviennent essentiellement des régions de l'Atlas marocain, du Sahara occidental et de l'Algérie centrale (Avila et al., 1997). Les pluies chargées de ces poussières sont caractérisées par une couleur rouge.

Les émissions volcaniques peuvent provoquer d'épais nuages de poussière dans l'atmosphère. Cela a été rapporté dès l'Antiquité autour du volcan Vésuve et plus récemment l'éruption d'un volcan islandais (Eyjafjallajökull) en avril 2010 (discuté dans la conclusion générale). Les poussières volcaniques sont dispersées dans l'atmosphère en fonction de leur taille, l'altitude d'injection, la vitesse locale du vent (Durant et al., 2010). Les cendres les plus fines < 63 µm peuvent être transportées jusque dans la stratosphère (Durant et al., 2010) et sur des longues distances alors que les fragments volcaniques les plus lourds se déposent au maximum à quelques kilomètres du volcan.

# 3.2.2. Les sources anthropiques

Les premiers événements de pollution anthropique ont été observés dès l'utilisation du charbon pour le chauffage. La révolution industrielle a engendré une augmentation de son utilisation. Les émissions de combustibles (énergie fossile, biomasse ...) forment des composés carbonés plus couramment appelés « black carbon » (BC). Ces BC peuvent être des particules carbonisées ou des mélanges de matériel partiellement brûlé, de suies. Au début du 20<sup>e</sup> siècle, les épais nuages de poussière industrielle observés dans les grandes villes sont appelés « smog », contraction de smoke («fumée») et fog («brouillard»). Les gaz  $NO_x$  et  $SO_2$  peuvent être transportés sur de longues distances et sont les précurseurs des aérosols organiques secondaires à l'origine des smogs. Ces derniers se forment suite à de forts taux de particules  $PM_{2.5}$  (particules fines, diamètre < 2.5 µm) en suspension dans l'air associés à des concentrations élevées en composés organiques secondaires tels que les sulfates, nitrates et ammonium (Kim et al., 2007).

Les sources d'aérosols d'origine anthropique sont diverses et variées. Dans ce travail, un intérêt particulier est porté sur les contaminants qui proviennent du trafic routier (essentiellement Pb), des émissions métallurgiques et industrielles (principalement As, Cd, Cu, In, et Zn), des incinérateurs et de la combustion du charbon (Cr, Hg, Mn, Sb, Se, Sn, et Tl) et du pétrole (Ni et V) (Pacyna et Pacyna, 2001).

# 3.2.2.1 Les émissions du trafic routier

L'élément le plus étudié est sans aucun doute le plomb (Chiaradia et Cupelin, 2000; Bollhöfer et Rosman, 2001; Arimoto et al., 2004; Carignan et al., 2005; Le Roux et al., 2005; Díaz-Somoano et al., 2009). Il a été utilisé sous forme de plomb tétraéthyle et plomb tétraméthyle comme produit antidétonant et afin d'améliorer l'indice d'octane dans les essences dès les années 1920. Le taux des dépôts atmosphériques a été multiplié par 3 ou 4 dans les sédiments en raison des émissions dues au trafic routier (Renberg et al., 2002). L'introduction des essences sans plomb, débutée en 1970 aux Etats-Unis et pour une grande partie dans les années 1990 en Europe a permis de diminuer considérablement les émissions de plomb dans l'air. La directive européenne 98/70/CE interdit la commercialisation d'essences plombées au 1<sup>er</sup> janvier 2000. Pour autant, le plomb se trouve encore dans les émissions de gaz d'échappements, plaquettes de freins et reste encore un polluant marqueur du transport routier (Denier van der Gon et Appelman, 2009; Kummer et al., 2009).

En remplacement du Pb, le methycyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) est aujourd'hui un additif des essences sans plomb comme agent antidétonant. La concentration en Mn dans l'atmosphère a augmenté depuis son introduction dans la composition de ces essences (Lytle et al., 1995; Joly et al., 2010). Même si cet élément est essentiel pour l'homme, il est toxique et peut entraîner des désordres psychiatriques et neurologiques ou des retards mentaux (Zayed et al., 1999). La directive européenne 2009/30/CE limite son utilisation à un taux de 6 mg.L<sup>-1</sup> d'essence à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2011. Il est déjà interdit au Canada et dans certains états des Etats-Unis.

Deux autres groupes caractéristiques du trafic routier sont les terres rares (REE : Rare Earth Elements) et les éléments du groupe du platine (Pt). Issus de l'abrasion et de la corrosion des pots

catalytiques, des émissions de pétrole (le pétrole contient des oxydes de terres rares), ils sont en quantité importante dans les poussières. De plus, ces éléments sont très utilisés dans les supraconducteurs. Les terres rares sont de bons marqueurs pour tracer différentes sources d'émissions telles que les raffineries ou les émissions métallurgiques (Kitto et al., 1992; Kulkarni et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2007; Moreno et al., 2010).

Cu, Zn, V et Sb sont aussi des éléments émis par le trafic (Harmens et al., 2010). Ils rentrent dans la composition des pneus ou des plaquettes de freins. Sb, comme Pb forme dans l'air des composés méthylés très volatils (Reimann and De Caritat, 2005). Les émissions de Sb sont en augmentation dans l'air et suivent actuellement la même évolution que le Pb dans le passé (Krachler et al., 2005; Ayrault et al., 2010). Il est aussi utilisé dans les plastiques et les retardeurs de flammes. Sa toxicité en fait un élément à surveiller.

# 3.2.2.2 Les émissions industrielles

# • Les industries métallurgiques

Les principaux éléments émis par les industries ferreuses ou non ferreuses sont : Al, Co, Cr, Cu, Fe et Zn, mais aussi Hg, Cd, As et Pb.

Dans les émissions industrielles, le Cr se trouve le plus souvent sous une forme hexavalente, qui est la forme la plus dangereuse pour l'homme (Hughes et al., 1995). Le Zn et le Pb sont souvent associés avec les carbonates, les rendant toxique pour l'environnement (Sammut et al., 2006, 2010). Des oxydes de Zn-Fe sont identifiés dans ce type d'industrie. Hg est présent à l'état d'impuretés dans les minerais de fer ou de charbon (Fukuda et al., 2011). Ce composé est très volatil comme le Cd qui se trouve principalement sous forme d'oxyde et de sulfure dans l'air. Très toxiques pour l'homme, leurs rejets dans l'atmosphère doivent être évités car ils s'accumulent dans toute la chaîne alimentaire. Le tableau 4 indique les émissions atmosphériques des industries produisant la fonte et l'acier.

Continent	Hg	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	V
Europe	10	130	26	1 0 3 7	52	389	13	2255	3	3	778	26
Africa	1	6	1	49	2	18	1	18			36	1
Asia	12	139	28	1 111	56	417	14	417	3	3	833	28
N. America	5	57	4	456	23	171	6	171	1	1	342	11
S. America	1	17	4	138	7	52	2	52			104	4
Australia and		4	1	34	2	13		13			25	1
Oceania												
World total	29	353	64	2 825	142	1 060	36	2926	7	7	2 118	71
1983 emission (average)		1418	156	15 620	1491	14 733	3568	7633	5	2	19 525	746

**Tableau 4 :** Emissions d'éléments traces par les industries de production d'acier et defonte en 1994 (en tonnes) (Pacyna et Pacyna, 2001)

L'Europe et l'Asie sont parmi les principaux émetteurs. Les quantités de Cr, Mn, Pb et Zn émises dans l'air ont été très élevées en 1994, mais sont tout de même divisées par 5 par rapport à 1983. Les quantités d'As émises dans l'atmosphère sont aussi élevées avec ce type d'industries (130 t en Europe).

# • Les incinérateurs de déchets

Les métaux caractéristiques des émissions des usines d'incinérations d'ordures ménagères (UIOM) sont V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Sn, Cd et Hg (Reimann, 1989). Le tableau 5 indique les rejets dus aux UIOM dans les différentes parties du monde.

Continent	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Zn	V	
(a) Municipal waste														
Europe	29	10	18	182	10	47	18	250	78	5	26	520		
Asia	36	13	23	228	33	59	23	326	98	7	33	652		
N. America	21	8	14	136	64	35	14	194	58	4	19	388		
Australia and Oceania	1	1	—	1	—	—	—	1	1	_	—	3		
World total	87	32	55	547	107	141	55	771	235	16	78	1563		

**Tableau 5 :** Emissions d'éléments traces par les incinérateurs de déchets dans les<br/>années 1990 (en tonnes par an) (Pacyna et Pacyna, 2001)

Les émissions atmosphériques dues aux rejets d'incinérateurs sont sensiblement inférieures en Europe et en Amérique du Nord par rapport à l'Asie. Le Cd et le Hg sont des éléments très surveillés dans les rejets des UIOM. On observe que les quantités de Hg émises sont six fois plus importantes en Amérique par rapport à l'Europe. C'est le seul élément pour lequel une si grande différence est notée entre les continents.

#### • Bilan des émissions

Les principales sources de contamination mondiales sont présentées dans le tableau 6.

Source category	As	Cd	Cr	Cu	Hg	In
Stationary fossil fuel combustion Vehicular traffic	809	691	10 145	7 081	1 475	
Non-ferrous metal production	3 457	2 171	_	18 071	164	45
Iron and steel production	353	64	2 825	142	29	_
Cement production	268	17	1 335	_	133	_
Waste disposal	124	40	425	621	109	_
Other					325 <sup>a</sup>	
Total	5 011	2 983	14 730	25 915	2 235	45
1983 emission <sup>b</sup>	18 820	7 570	30 480	35 370	3 560	25

<sup>*a*</sup>Emission of Hg from gold production.

<sup>b</sup>Nriagu and Pacyna (1988).

**Tableau 6 :** Emissions mondiales d'éléments traces en tonnes pour les principalessources anthropiques (Pacyna et Pacyna, 2001)

Les émissions d'As, Cd et Cu sont principalement dues aux usines métallurgiques (à plus de 60%). La part de la combustion des énergies fossiles est la deuxième catégorie de source de pollution dans l'atmosphère. Elle est aussi responsable en grande partie des émissions de Hg (1475 t en 1994) et Cu.

# 4. Utilisation des isotopes dans le traçage de pollution atmosphérique

Les isotopes sont largement utilisés en environnement pour tracer les sources de pollution.

# 4.1. Les isotopes du Pb

Le Plomb (Pb) possède trois isotopes stables : <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb issus des chaînes de désintégration de l'uranium (<sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U) et du thorium (<sup>232</sup>Th), et un 4<sup>ème</sup> isotope ayant une période de demi-vie très longue : le <sup>204</sup>Pb. Le Pb ne subit pas de fractionnement isotopique lors des processus naturels, sa signature isotopique dans l'environnement reflète uniquement celle du minerai d'origine (Bollhöfer et Rosman, 2001). Les rapports isotopiques sont donc utilisés comme des traceurs de la pollution anthropique (les industries, le trafic routier et les incinérateurs) à l'échelle locale et mondiale.

#### 4.1.1. Principaux pôles de pollution

L'introduction du Pb dans l'atmosphère est datée à environ 5000 ans dans le sud-ouest de l'Asie (Komárek et al., 2008). Des traces d'activité métallurgique datées de l'âge de Bronze ont été détectées dans les tourbes ombrotrophiques étudiées dans le Massif du Morvan en France (Monna et al., 2004). Cette période est marquée par des modifications du rapport en <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb avec des valeurs variant entre 1,17 et 1,19 alors que le socle est caractérisé par des valeurs différentes (entre 1,19 et 1,21). L'introduction des essences au plomb dans les années 1920 a engendré une augmentation de la concentration en Pb dans l'air (Shirahata et al., 1980), et une modification du rapport isotopique par rapport à la croûte continentale, en fonction du type de minerai utilisé pour la production de plomb alkylé (Bollhöfer et Rosman, 2001). Par ailleurs depuis l'interdiction de l'utilisation de ce composé dans les additifs, la part des émissions industrielles dans les émissions totales de Pb a relativement augmentée (Nriagu et Pacyna, 1988; Véron et al., 1999).

# • Les essences au Pb

Les sources des principaux minerais utilisés pour la production de Pb tétraéthyle et Pb tétraéthyl sont indiqués sur la figure 8 (lettres A, B et C). En France, les minerais utilisés pour les essences provenaient du Maroc ( $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb = 1,16-1,18), d'Australie ( $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb = 1,03-1,04) et de Suède ( $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb = 0,99 - 1,04) (Véron et al., 1999). Suivant les proportions de chaque minerai utilisé, les essences au plomb françaises ont eu un rapport isotopique en  $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb variant entre :

1,06 - 1,10. Aux Etats-Unis, le minerai venant de la vallée du Mississippi était très radiogénique  $(^{206}Pb/^{207}Pb = 1,28)$ , c'est pourquoi les signaux des aérosols datant de la période des essences au plomb sont plus radiogénique  $(^{206}Pb/^{207}Pb = 1,16 - 1,23)$  que ceux mesurés dans le reste du monde. L'ex République Démocratique d'Allemagne et la Russie produisaient également des additifs avec un rapport isotopique plus riche en Pb radiogénique que ceux utilisés en France  $(^{206}Pb/^{207}Pb = 1,17)$  (Novák et al., 2003).

Depuis la réglementation limitant l'ajout d'additifs aux plomb dans les essences, les émissions du trafic matérialisées par les gaz d'échappements des essences sans plomb et diesel sont caractérisées par des rapports isotopiques en <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb variant entre 1,137 et 1,158 (Chen et al., 2005). Ce Pb provient essentiellement de l'abrasion des pièces métalliques des automobiles (Denier van der Gon et Appelman, 2009; Kummer et al., 2009).



**Figure 8 :** <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb en fonction de <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb. Trafic routier (Monna et al., 1997), industries métallurgiques: (Véron et al., 1999) aciérie : (Lahd Geagea et al., 2008a), incinérateurs : (Mukai et al., 1993; Hamester et al., 1994; Chiaradia et Cupelin, 2000; Lahd Geagea et al., 2008a), minerai de Pb pôle A, B et C : (Bollhöfer et Rosman, 2001), charbon : (Kober et al., 1999), sédiments pré-industriels : (Elbaz-Poulichet et al., 1986). Aérosols : Grenoble 97-99, Allemagne 94-98 et France 1994-1998, Italie 1998-1999: (Bollhöfer et Rosman, 2001); Strasbourg 2005-2006 : (Lahd Geagea et al., 2008a), Alpes 1998-1999 : (Veysseyre et al., 2001).

### • Les industries métallurgiques

Les émissions métallurgiques (fonderies, raffineries, aciéries...) ont des rapports isotopiques qui reflètent les minerais utilisées dans leurs productions. L'étude réalisée en République Tchèque à proximité d'une fonderie illustre la similarité entre les rapports isotopiques mesurés aux alentours du site et le minerai utilisé (minerai de galène de la région de Příbram). Les rapports <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb mesurés dans les horizons supérieurs de sol et dans les champignons ( $^{206}Pb/^{207}Pb \approx 1,17$ ) sont proches de ceux du minerai ( $^{206}Pb/^{207}Pb = 1,167$ ), mais aussi de ceux des batteries recyclées ( $^{206}Pb/^{207}Pb = 1,177$ ) utilisées par la fonderie (Ettler et al., 2004) (Komárek et al., 2006, 2007). Les poussières collectées autour de l'aciérie de Kehl (Allemagne) montrent aussi des valeurs proches des poussières analysées sur les filtres en sortie de cheminée ( $^{206}Pb/^{207}Pb = 1,15$ ) (Lahd Geagea et al., 2008a).

Les rapports isotopiques du Pb sont également un bon indicateur de l'étendue de la pollution autour d'un site donné. Les analyses des sols de la région de Metz, dans le nord-est de la France, montrent une évolution du rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb entre 1,155 et 1,167 en fonction de la distance par rapport à la raffinerie de Pb-Zn située à environ 15 km de centre-ville de Metz (Cloquet et al., 2006b). L'étendue de la contamination due aux émissions des fonderies peut également être étudiée à partir des lichens ou des écorces d'arbres (Lahd Geagea et al, 2007).

Les émissions dues aux industries métallurgiques sont caractérisées par un signal plus radiogénique en Pb par rapport aux émissions dues aux essences au plomb. Cependant, le rapport associé au trafic actuel est similaire à celui des émissions industrielles.

# • Les incinérateurs de déchets

Les rapports isotopiques mesurés dans les émissions des incinérateurs de déchets ont tous un rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb variant entre 1,14 et 1,16 (Mukai et al., 1993; Monna et al., 1997; Carignan et al., 2005; Lahd Geagea et al., 2008a). Ces valeurs représentent une moyenne de tous les produits mélangés et brûlés et donnent une valeur isotopique caractéristique du Pb industriel. Par conséquent les rapports isotopiques des émissions industrielles, des incinérateurs de déchets et du trafic ont des valeurs proches.

#### • La combustion de bois et de charbon

Par l'intermédiaire de leurs feuilles et de leurs racines, les arbres peuvent accumuler divers métaux comme le Pb. Ils peuvent être directement prélevés dans le sol (dans les horizons supérieurs) suite aux dépôts secs ou humides (Stille et al., 2011), ou accumulés sur les écorces d'arbres (pollution atmosphérique par les essences au plomb par exemple). La combustion du bois réémet ces éléments possédant une signature anthropique ou naturelle.

La combustion du charbon pour le chauffage domestique et les émissions dues aux centrales thermiques sont également une source de pollution importante, surtout en Chine et dans l'Est des Etats-Unis (Díaz-Somoano et al., 2009). Avant l'introduction de l'essence au plomb, le chauffage était le principal émetteur de Pb dans l'air (Novák et al., 2003). Les signatures isotopiques des émissions en Pb montrent des variations du rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb qui oscillent entre 1,15 et 1,24, les valeurs les plus radiogéniques étant trouvées en Amérique du Nord (Kober et al., 1999; Hansmann et Köppel, 2000; Díaz-Somoano et al., 2009).

Les poussières des filtres de la centrale thermique située dans la région d'étude de Strasbourg-Kehl ont un rapport en <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de 1,153 (Lahd Geagea et al., 2008a). Cette industrie brûle préférentiellement du bois industriel et donc contaminé, ce qui explique le rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb faible comparé aux rapports plus élevés obtenus dans le bois non-contaminé provenant des Vosges ou de la Forêt Noire.

#### 4.1.2. Les isotopes du Pb dans les aérosols

La figure 8, présentant les rapports isotopiques <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb en fonction de <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, montre les principales sources d'émissions (industrielles, charbon, incinérateurs, le pôle trafic essences au plomb et sans plomb). Les rapports des aérosols mesurés en Europe (France, Allemagne et Italie) montrent une variation temporelle avec des rapports moins radiogéniques pour les poussières collectées dans les années 1990 que pour les poussières collectées dans les années 2000 présentent un rapport en <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb supérieur à 1,13 (Lahd Geagea et al., 2008a) plus caractéristique des émissions industrielles.

Le rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de l'air pré-industrielle en France est comparable avec celui des sédiments mésozoïques et des roches du socle hercynien (de l'ordre de 1.193-1.200) (Elbaz-Poulichet et al., 1986; Monna et al., 1997). Les premières études sur les particules atmosphériques ont montré la contamination de l'air par les essences au Pb (Maring et al., 1987; Facchetti, 1989), avec des rapports isotopiques qui varient en fonction de la provenance des essences (Nicholson et Branson, 1993). Les émissions liées au trafic ont engendré la pollution en Pb de l'air, avec des rapports <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de 1,08 à 1,12 et une moyenne de 1,11 (Hansmann et Köppel, 2000). A Paris, 60% du Pb mesuré dans l'air provient du trafic (Widory et al., 2004). Les poussières analysées dans la région de Grenoble en 1997-1999 indiquent également une influence dominante du trafic routier, avec des valeurs qui restent encore peu radiogéniques <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb = 1,1193 (Veysseyre et al., 2001). Avant l'arrêt de la commercialisation des essences au plomb, la combustion du bois, les centrales au charbon et les propulseurs d'avion étaient les sources secondaires de Pb dans l'atmosphère de Sidney (Chiaradia et al., 1997).

Cependant, la part des industries dans les émissions atmosphériques a pris le dessus par rapport aux émissions liées au trafic. Les variations saisonnières des isotopes du Pb dans les lichens montrent des variations entre 1,146 et 1,206 selon un mélange de poussières industrielles venant des États-Unis ou du Canada (Carignan et al., 2002). Une relative amélioration de la qualité de l'air est observée dans la vallée du Rhin depuis quelques années, avec des rapports  $^{206}Pb/^{207}Pb = 1,123 - 1,151$  (échantillons collectés en 2005-2006; Lahd Geagea et al., 2008a). Les poussières collectées en Chine aux mêmes périodes montrent une contamination préférentielle de l'air par la combustion de charbon et par les usines de ciment, les fonderies ou encore les raffineries de plomb (Widory et al., 2010). Les émissions industrielles, associées aux émissions de combustion du charbon et aux gaz d'échappements, sont les trois principales sources actuelles de pollution en Chine (Cheng et Hu, 2010).

#### 4.2. Les isotopes du Sr et du Nd

Les isotopes du Sr et du Nd sont également utilisés comme traceurs de sources. Ces deux systèmes isotopiques sont présentés ici conjointement car ils permettent de distinguer, à l'aide du diagramme Nd vs Sr, les variations isotopiques mesurées dans la nature.

Le Sr possède quatre isotopes stables (<sup>84</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, <sup>87</sup>Sr et <sup>88</sup>Sr). L'isotope <sup>87</sup>Sr est issu de la désintégration radioactive du <sup>87</sup>Rb. La croûte continentale est enrichie en Rb et Sr par rapport au manteau. Les processus géologiques, essentiellement de nature magmatique, vont engendrer des variations du rapport <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr dans les différentes parties de la croûte terrestre et donc dans les différents minéraux. Le rapport isotopique <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr sera donc caractéristique des différents réservoirs.

Le Nd possède cinq isotopes stables (<sup>142</sup>Nd, <sup>143</sup>Nd, <sup>145</sup>Nd, <sup>146</sup>Nd et <sup>148</sup>Nd) et deux isotopes ayant des périodes de demi-vie très longues (<sup>144</sup>Nd et <sup>150</sup>Nd). L'isotope <sup>143</sup>Nd est le produit de la désintégration radioactive du <sup>147</sup>Sm. Les différences de comportements entre le Sm et le Nd lors des processus magmatiques engendrent des rapports en <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd différents entre le manteau et la croûte continentale, et par conséquent des valeurs de <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd différentes en fonction du temps. Le fractionnement en Nd est noté  $\varepsilon_{Nd}$  défini par la relation suivante :

$$\varepsilon_{Nd} = \left(\frac{\left(\frac{143}{Nd}/\frac{144}{Nd}\right)_{X}}{\left(\frac{143}{Nd}/\frac{144}{Nd}\right)_{Chondrite}} - 1\right) * 10000$$

avec 
$${}^{143}Nd/{}^{144}Nd_{chondrite} = 0,51264$$

Les rapports isotopiques caractéristiques du manteau forment un premier pôle (manteau), avec des valeurs en Nd positives :  $\epsilon$ Nd >0. Ce pôle est marqué également par les valeurs les plus faibles en 87Sr/86Sr (= 0,703) (figure 9). Les signatures isotopiques en Nd et Sr sont marquées par une hétérogénéité entre le manteau et les roches formant la croûte continentale (Grousset and Biscaye, 2005).

Les sédiments archéens et birimiens du craton d'Afrique de l'Ouest ont des caractéristiques isotopiques différentes de celle du manteau : les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  vont de -15 jusqu'à -50 et les valeurs du rapport <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr sont comprises entre 0,702 et 0,93 (Boher et al., 1992; Grousset et Biscaye, 2005). Leurs produits d'altération sont des sources importantes des poussières sahariennes.



**Figure 9 :** Rapports isotopiques du Nd et Sr pour le manteau et la croûte continentale. La courbe de mélange est calculée entre le manteau et les valeurs isotopiques des roches granitiques des Vosges. Le signal industriel caractérise les incinérateurs, l'aciérie, la centrale thermique de la région d'étude. (Figure modifiée d'après Aubert et al., (2001); Grousset et Biscaye, (2005); Lahd Geagea et al., (2008b); Thevenon et al., (2011))

Les poussières sahariennes, pouvant être transportées sur de très longues distances (Caraïbes, Nord de l'Europe) varient entre  $\varepsilon_{Nd}$ : -10 et -20 et <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de 0,715-0,740. De même, les poussières du désert de Gobi sont retrouvées jusque dans les carottes de glaces du Groenland (Svensson et al., 2000).

Les récentes études menées dans les carottes de glace du Mont-Blanc (Alpes) montrent des variations en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr entre 0,7020 et 0,7176 (Burton et al., 2006). Les valeurs les plus élevées correspondent à l'apport de poussières d'origine saharienne : rapport isotopique variant entre 0,713 et 0,726 (Grousset et al., 1998). Les périodes de faibles taux de dépôt de poussières coïncident avec un rapport en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr moins radiogénique prouvant l'apport de poussière d'origine industrielle (Thevenon et al., 2011).

Les isotopes du Sr, Nd et Pb ont été utilisés pour définir le fond géochimique dans la forêt des Vosges et dans les Alpes suisses à partir de lichen et d'écorces d'arbres (Lahd Geagea et al., 2008b). Les variations observées dans la vallée du Rhin et les Vosges sont de 0,719 et 0,725 en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr et de -7,5 et -10,1 en  $\varepsilon_{Nd}$ . Dans les Alpes, le fond géochimique se situe entre 0.714 et 0.716 pour le Sr et entre -3.6 et -8.1 pour  $\varepsilon_{Nd}$ . Les études montrent que les poussières échantillonnées dans ces régions sont dominées par des sources régionales (granites de la région), par des contributions des poussières sahariennes et par des faibles contributions anthropiques. Les eaux de pluie, également échantillonnées dans la forêt des Vosges indiquent la coexistence de deux sources, l'une anthropique et l'autre plus radiogénique d'origine naturelles (Stille et al., 2006). Par contre, les échantillons d'écorces prélevés en milieu urbain portent pour certains la signature des émissions industrielles et du trafic avec des valeurs en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr proches de 0,709 et -8,4 en  $\varepsilon_{Nd}$ .

Les systèmes isotopiques Sr-Nd ont été utilisés avec succès pour caractériser les émissions industrielles (Lahd Geagea et al., 2007). Les rapports isotopiques du Sr et du Nd des poussières provenant des différentes émissions industrielles se trouvent sur la droite de mélange entre les pôles manteau et croûte continentale. L'aciérie située dans la région d'étude possède un couple  $\varepsilon_{Nd}$ -<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (-17,5 ; 0,7090) qui démontre une provenance du matériel usiné d'une croûte continentale très ancienne. Les rapports isotopiques sont très différents des autres couples déterminés dans les poussières des filtres de cheminées de la centrale thermique (-11,9; 0,712) ou des incinérateurs de déchets domestiques (-9,7; 0,7093). Par ailleurs, les suies d'échappement de moteurs diesel ou essence ont des rapports distincts des émissions industrielles (-6,0 et -6,9 ; 0,7087 et 0,7088) (Lahd Geagea et al., 2008a). En Chine, les émissions de charbon ont un rapport en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de l'ordre de 0,709 et les émissions des usines de ciments de 0,710 (Widory et al., 2010).

#### 4.3. Les nouveaux traceurs isotopiques

Le développement de nouveaux spectromètres de masse à source plasma et multi collection a permis d'étudier de nouveaux isotopes stables non-traditionnels tel que Cr, Cu, Zn, Se, Cd Mo, Hg, utilisés dans les thématiques environnementales. Seuls Cu, Zn et Cd vont être présentés dans les paragraphes suivants.

#### • Les isotopes du Cu

Le Cu possède deux isotopes stables (<sup>63</sup>Cu et <sup>65</sup>Cu). Le fractionnement des isotopes du Cu est dû à ses différents degrés d'oxydation. Les variations en  $\delta^{65/63}$ Cu mesurées dans différents substrats tels que les sédiments, matériels biologiques et les minéraux secondaires sont entre -3 et 5,7‰. Dans les rivières le  $\delta^{65/63}$ Cu varie entre +0,02 et +1,45‰ (Vance et al., 2008). Les études environnementales à proximité de mines polluées par les acides de drainages montrent un enrichissement des cours d'eau en  ${}^{65}$ Cu ( ${}^{65/63}$ Cu : 1,03 - 3,76‰), la valeur de  ${}^{65/63}$ Cu diminuant en fonction de la concentration en Cu (Kimball et al., 2009). Les procédés de raffinage du Cu ne créent pas de fractionnement, les rejets ont donc le même rapport isotopique que celui des minéraux constituant le minerai (Mattielli et al., 2009). Le Cu est ainsi utilisé pour tracer les émissions dues aux fonderies de métaux (Bigalke et al., 2010). Lors des émissions industrielles, le Cu s'accumule par dépôt sec ou humide dans les sols. Son transport dans les sols a lieu sous forme colloïdale ou dissoute (Keller et Domergue, 1996). La matière dissoute peut s'adsorber sur les argiles et la matière organique, et former des liaisons fortes à la surface des oxy-hydroxides. L'adsorption préférentielle sur ces sites fractionne les isotopes du Cu : les horizons supérieurs sont enrichis en  ${}^{65}$ Cu et les horizons inférieurs en  ${}^{63}$ Cu par lessivage (Bigalke et al., 2010). En conditions réductrices, des sulfures de cuivre peuvent se former. En fonction de la spéciation du cuivre, un fractionnement important s'opère avec les chlorures mais pas avec les nitrates.

#### • Les isotopes du Zn

Le Zn possède 4 isotopes stables (<sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn et <sup>68</sup>Zn), l'isotope <sup>70</sup>Zn est aussi considéré comme stable au vu de sa période de demi-vie très longue. Le fractionnement des isotopes du Zn, noté  $\delta^{66/64}$ Zn est globalement compris entre -1 et 1,5‰ et entre 0,2 et 0,5‰ dans les basaltes. Le Zn, à l'inverse du Cu, existe uniquement au degré d'oxydation +II. L'absorption du Zn par les plantes est favorisée pour les isotopes légers, probablement en raison de la cinétique de diffusion à travers les membranes cellulaires. Les tissus organiques adsorbent préférentiellement les isotopes lourds (Rodushkin et al., 2004). Dans les études environnementales à proximité des industries métallurgiques, les isotopes du Zn permettent d'identifier les émissions industrielles (Sivry et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Shiel et al., 2010). Un enrichissement en isotopes légers a lieu au cours des processus d'évaporation, d'où un enrichissement des résidus de fonderie en isotopes lourds. Les dépôts atmosphériques autour des émetteurs ont donc un rapport fortement enrichi en isotopes légers et différent du rapport mesuré dans les sols (Mattielli et al., 2009). Les rapports isotopiques du Zn à proximité d'une mine en Russie montrent que les valeurs mesurées sur des lichens sont différentes de celle de la roche mère. L'enrichissement en isotope lourd des lichens provient aussi des poussières atmosphériques transportées sur de longues distances (Dolgopolova et al., 2006). Une autre étude menée dans la ville de Metz (Est de la France) met en évidence un fractionnement des isotopes du Zn lié au trafic routier (Cloquet et al., 2006c).

#### • Les isotopes du Cd

Le cadmium possède 7 isotopes stables (<sup>106</sup>Cd, <sup>108</sup>Cd, <sup>110</sup>Cd, <sup>111</sup>Cd, <sup>112</sup>Cd, <sup>114</sup>Cd et <sup>116</sup>Cd). Le fractionnement isotopique du Cd ( $\delta^{114/110}$ Cd) a été étudié dans différents substrats tels que les roches

ignées, les sédiments détritiques et les minéraux riches en Cd. Les résultats montrent des variations naturelles qui oscillent entre -0,4 et 0,48 ‰ (Wombacher et al., 2003; Cloquet et al., 2005).

Le fractionnement du Cd a lieu au cours des processus d'évaporation-condensation (Wombacher et al., 2004). Comme pour le Cu et le Zn, il est utilisé comme traceur de pollution anthropique et corrélé dans le sol à l'éloignement de la source d'émission (Cloquet et al., 2006b). Les isotopes du Cd sont aussi étudiés avec le Pb ou le Zn pour caractériser les émissions des industries métallurgiques (Cloquet et al., 2006b; Sammut et al., 2010; Shiel et al., 2010). Les analyses d'eau de mer montrent également que l'activité biologique liée au phytoplancton engendre un fractionnement : les eaux du Pacifique nord sont caractérisées par un  $\delta^{114/110}$ Cd de 0,32‰ alors que les eaux des océans Atlantique et Arctique ont un  $\delta^{114/110}$ Cd de 0,6‰ (Lacan et al., 2006).

Au final, les processus biogéochimiques engendrent le fractionnement isotopique des éléments dans la nature. Les réactions d'oxydo-réduction induisent les fractionnements les plus significatifs grands, rendant l'utilisation des isotopes du Cu et même de l'U intéressante pour étudier les cycles biogéochimiques. Les isotopes tels que le Zn et le Cd qui fractionnent suite à des processus biologiques ouvrent la possibilité de définir les processus d'absorption des nutriments par les plantes et micro-organismes. Les processus d'adsorption, de précipitation ou de diffusion entraînent des fractionnements isotopiques très faibles sauf s'ils sont couplés à des processus biologiques ou des réactions d'oxydo-réduction (Weiss et al., 2008).

Ces trois isotopes présentés ici: Cd, Cu et Zn sont très prometteurs pour identifier les origines des minéraux comme cela a été fait dans le passé avec les isotopes du Pb. En effet, des fractionnements isotopiques sont engendrés lors des processus de formation de certains minéraux. Les procédés industriels comme le raffinage fractionnent les isotopes et provoquent un enrichissement en isotopes légers dans la phase vapeur.

# 5. Références

Alcock, R.E., Jones, K.C., 1996. Dioxins in the environment: A review of trend data. Environmental Science and Technology 30, 3133-3143.

Arimoto, R., Schloesslin, C., Davis, D., Hogan, A., Grube, P., Fitzgerald, W., Lamborg, C., 2004. Lead and mercury in aerosol particles collected over the South Pole during ISCAT-2000. Atmospheric Environment 38, 5485-5491.

Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 387-406.

Avila, A., Queralt-Mitjans, I., Alarcón, M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 102, 21977-21996.

Ayrault, S., Senhou, A., Moskura, M., Gaudry, A., 2010. Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. Atmospheric Environment 44, 3700-3707.

Ba, T., Zheng, M., Zhang, B., Liu, W., Xiao, K., Zhang, L., 2009. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China. Chemosphere 75, 1173-1178.

Baker, J.I., Hites, R.A., 2000. Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-pdioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. Environmental Science and Technology 34, 2879-2886.

Ballschmiter, K., Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography - Composition of technical aroclor- and Clophen-PCB mixtures. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie 302, 20-31.

Barriada-Pereira, M., González-Castro, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E., 2004. Determination of 21 organochlorine pesticides in tree leaves using solid-phase extraction clean-up cartridges. Journal of Chromatography A 1061, 133-139.

Beurskens, J.E.M., Mol, G.A.J., Barreveld, H.L., Van Munster, B., Winkels, H.J., 1993. Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the Rhine River. Environmental Toxicology and Chemistry 12, 1549-1566.

Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W., 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 6801-6813.

Biterna, M., Voutsa, D., 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. Environment International 31, 671-677.

Bogdal, C., Scheringer, M., Schmid, P., Bläuenstein, M., Kohler, M., Hungerbühler, K., 2010. Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland: Combining trace analysis and multimedia modeling. Science of The Total Environment 408, 3654-3663.

Boher, M., Abouchami, W., Michard, A., Albarede, F., Arndt, N.T., 1992. Crustal growth in West Africa at 2.1 Ga. Journal of Geophysical Research 97, 345-369.

Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 1727-1740.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 1. Global production and consumption. Science of the Total Environment 290, 181-198.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners -- A mass balance approach: 3. An update. Science of The Total Environment 377, 296-307.

Brouwer, A., Longnecker, M.P., Birnbaum, L.S., Cogliano, J., Kostyniak, P., Moore, J., Schantz, S., Winneke, G., 1999. Characterization of potential endocrine-related health effects at low-dose levels of exposure to PCBs. Environmental Health Perspectives 107, 639-649.

Brunciak, P.A., Dachs, J., Franz, T.P., Gigliotti, C.L., Nelson, E.D., Turpin, B.J., Eisenreich, S.J., 2001. Polychlorinated biphenyls and particulate organic/elemental carbon in the atmosphere of Chesapeake Bay, USA. Atmospheric Environment 35, 5663-5677.

Brzuzy, L.P., Hites, R.A., 1995. Estimating the atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p- dioxins and dibenzofurans from soils. Environmental Science and Technology 29, 2090-2098.

Burton, G.R., Rosman, K.J.R., Van de Velde, K.P., Boutron, C.F., 2006. A two century record of strontium isotopes from an ice core drilled at Mt Blanc, France. Earth and Planetary Science Letters 248, 217-226.

Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. Environmental Science and Technology 43, 5660-5664.

Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., Le Forestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: Implications for atmospheric lead source tracing. Environmental Science and Technology 39, 2018-2024.

Carignan, J., Simonetti, A., Gariépy, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. Atmospheric Environment 36, 3759-3766.

Castro-Jiménez, J., Deviller, G., Ghiani, M., Loos, R., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., Wollgast, J., Laugier, T., Héas-Moisan, K., Léauté, F., Munschy, C., Tixier, C., Tronczyński, J., 2008. PCDD/F and PCB multi-media ambient concentrations, congener patterns and occurrence in a Mediterranean coastal lagoon (Etang de Thau, France). Environmental Pollution 156, 123-135.

Catinon, M., 2010. Détermination de la pollution atmosphérique métallique : étude critique de l'utilisation des écorces d'arbres. Thèse de l'université Joseph Fourier, Grenoble.

Catinon, M., Ayrault, S., Boudouma, O., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2009b. The inclusion of atmospheric particles into the bark suber of ash trees. Chemosphere 77, 1313-1320.

Catinon, M., Ayrault, S., Clocchiatti, R., Boudouma, O., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2009a. The anthropogenic atmospheric elements fraction: A new interpretation of elemental deposits on tree barks. Atmospheric Environment 43, 1124-1130.

Catinon, M., Ayrault, S., Daudin, L., Sevin, L., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2008. Atmospheric inorganic contaminants and their distribution inside stem tissues of Fraxinus excelsior L. Atmospheric Environment 42, 1223-1238.

Catinon, M., Ayrault, S., Spadini, L., Boudouma, O., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2011. Tree bark suber-included particles: A long-term accumulation site for elements of atmospheric origin. Atmospheric Environment 45, 1102-1109.

Chaemfa, C., Barber, J.L., Gocht, T., Harner, T., Holoubek, I., Klanova, J., Jones, K.C., 2008. Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. Environmental Pollution 156, 1290-1297.

Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G., Li, Y., 2005. A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. Atmospheric Environment 39, 1245-1253.

Cheng, H., Hu, Y., 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. Environmental Pollution 158, 1134-1146.

Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M.J., Chesterikoff, A., 1996. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. Science of the Total Environment 182, 25-37.

Chiaradia, M., Cupelin, F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): Comparison of anthropogenic versus natural processes. Atmospheric Environment 34, 959-971.

Chiaradia, M., Gulson, B.L., James, M., William Jameson, C., Johnson, D., 1997. Identification of secondary lead sources in the air of an urban environment. Atmospheric Environment 31, 3511-3521.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006a. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. Atmospheric Environment 40, 574-587.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006c. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France. Environ. Sci. Technol. 40, 6594-6600.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006b. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. Environmental Science and Technology 40, 2525-2530.

Cloquet, C., Rouxel, O., Carignan, J., Libourel, G., 2005. Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research 29, 95-106.

Coleman, P.J., Lee, R.G.M., Alcock, R.E., Jones, K.C., 1997. Observations on PAH, PCB, and

PCDD/F trends in U.K. Urban air, 1991- 1995. Environmental Science and Technology 31, 2120-2124.

Denier van der Gon, H., Appelman, W., 2009. Lead emissions from road transport in Europe: A revision of current estimates using various estimation methodologies. Science of The Total Environment 407, 5367-5372.

Díaz-Somoano, M., Kylander, M.E., López-Antón, M.A., Suárez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M.R., Ferrat, M., Kober, B., Weiss, D.J., 2009. Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. Environmental Science & Technology 43, 1078-1085.

Dolgopolova, A., Weiss, D.J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C.J., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia). Applied Geochemistry 21, 563-579.

Durant, A.J., Bonadonna, C., Horwell, C.J., 2010. Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates. Elements 6, 235-240.

Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. Science of The Total Environment 54, 61-76.

Engelbrecht, J.P., Derbyshire, E., 2010. Airborne mineral dust. Elements 6, 241-246.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: Tracing the sources of pollution. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 311-317.

Facchetti, S., 1989. Lead in petrol. The isotopic lead experiment. Accounts of Chemical Research 22, 370-374.

Faggi, A.M., Fujiwara, F., Anido, C., Perelman, P.E., 2010. Use of tree bark for comparing environmental pollution in different sites from Buenos Aires and Montevideo.

Fattore, E., Benfenati, E., Mariani, G., Fanelli, R., Evers, E.H.G., 1997. Patterns and Sources of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Sediments from the Venice Lagoon, Italy. Environmental Science & Technology 31, 1777-1784.

Forel, B., Monna, F., Petit, C., Bruguier, O., Losno, R., Fluck, P., Begeot, C., Richard, H., Bichet, V., Chateau, C., 2010. Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs. Journal of Geochemical Exploration 107, 9-20.

Fukuda, N., Takaoka, M., Doumoto, S., Oshita, K., Morisawa, S., Mizuno, T., 2011. Mercury emission and behavior in primary ferrous metal production. Atmospheric Environment 45, 3685-3691.

Gieré, R., Querol, X., 2010. Solid particulate matter in the atmosphere. Elements 6, 215-222.

Granier, L., Chevreuil, M., 1991. Automobile traffic? : A source of PCBs to the atmosphere. Chemosphere 23, 785-788.

Grassi, P., Fattore, E., Generoso, C., Fanelli, R., Arvati, M., Zuccato, E., 2010. Polychlorobiphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in fruit and vegetables from an industrial area in northern Italy. Chemosphere 79, 292-298.

Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. Chemical Geology 222, 149-167.

Grousset, F.E., Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, G., Ellam, R.M., 1998. Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments: Last Glacial Maximum vs today. Quaternary Science Reviews 17, 395-409.

Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2011. Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence. Chemosphere. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.032

Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 44, 631-654.

Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Harding-Jones, P., Jones, K.C., 1995. PCBs in U.K. urban air. Environmental Science & Technology 2368-2376.

Halse, A.K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K.C., Breivik, K., 2011. Spatial variability of POPs in European background air. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 1549-1564.

Hamester, M., Stechmann, H., Steiger, M., Dannecker, W., 1994. The origin of lead in urban

aerosols -- a lead isotopic ratio study. Science of The Total Environment 146-147, 321-323.

Hansmann, W., Köppel, V., 2000. Lead-istopes as tracers of pollutants in soils. Chemical Geology 171, 123-144.

Harmens, H., Norris, D.A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiayenak, Y.,
Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J.A., Frolova, M., Frontasyeva, M.,
González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kvietkus, K., Leblond,
S., Liiv, S., Magnússon, S.H., Maňkovská, B., Pesch, R., Rühling, A., Santamaria, J.M., Schröder,
W., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2010. Mosses as
biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe.
Environmental Pollution 158, 3144-3156.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Ikonomou, M., Stern, G., 2006. Passive sampler derived air concentrations of PBDEs along an urban-rural transect: Spatial and temporal trends. Chemosphere 64, 262-267.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. Environmental Science and Technology 38, 4474-4483.

Hayward, S.J., Gouin, T., Wania, F., 2010. Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air. Environmental Science & Technology 44, 3410-3416.

Hazrati, S., Harrad, S., 2007. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. Chemosphere 67, 448-455.

Hissler, C., Stille, P., Krein, A., Geagea, M.L., Perrone, T., Probst, J.-L., Hoffmann, L., 2008. Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen Xanthoria parietina. Science of the Total Environment 405, 338-344.

Hites, R.A., 2011. Dioxins: An Overview and History<sup>†</sup>. Environmental Science & Technology 45, 16-20.

Holmes, N.S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. Atmospheric Environment 41,

2183-2201.

Hu, D., Lehmler, H.-J., Martinez, A., Wang, K., Hornbuckle, K.C., 2010. Atmospheric PCB congeners across Chicago. Atmospheric Environment 44, 1550-1557.

Hughes, K., Meek, M.E., Newhook, R., Chan, P.K.L., 1995. Speciation in Health Risk Assessments of Metals: Evaluation of Effects Associated with Forms Present in the Environment. Regulatory Toxicology and Pharmacology 22, 213-220.

Hung, H., Blanchard, P., Poole, G., Thibert, B., Chiu, C.H., 2002. Measurement of particlebound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada. Atmospheric Environment 36, 1041-1050.

Jensen, S., Johnels, A.G., Olsson, M., Otterlind, G., 1969. DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters. Nature 224, 247-250.

Joly, A., Lambert, J., Gagnon, C., Kennedy, G., Mergler, D., Adam-Poupart, A., Zayed, J., 2010. Reduced Atmospheric Manganese in Montreal Following Removal of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT). Water Air Soil Pollut.

Kamenov, G.D., Brenner, M., Tucker, J.L., 2009. Anthropogenic versus natural control on trace element and Sr-Nd-Pb isotope stratigraphy in peat sediments of southeast Florida (USA), □1500 AD to present. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 3549-3567.

Katsoyiannis, A., Gioia, R., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2010. Continuous monitoring of PCDD/Fs in the UK atmosphere: 1991-2008. Environmental Science and Technology 44, 5735-5740.

Keller, C., Domergue, F.-L., 1996. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a Podzol. Geoderma 71, 263-274.

Kim, H.-S., Huh, J.-B., Hopke, P.K., Holsen, T.M., Yi, S.-M., 2007. Characteristics of the major chemical constituents of PM2.5 and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004. Atmospheric Environment 41, 6762-6770.

Kimball, B.E., Mathur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L., Brantley, S.L., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 1247-1263.

Kitto, M.E., Anderson, D.L., Gordon, G.E., Olmez, I., 1992. Rare earth distributions in catalysts

and airborne particles. Environmental Science & Technology 26, 1368-1375.

Kjeller, L.-O., Rappe, C., 1995. Time trends in levels, patterns, and profiles for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in a sediment core from the baltic proper. Environmental Science and Technology 29, 346-355.

Kober, B., Wessels, M., Bollhöfer, A., Mangini, A., 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1293-1303.

Komárek, M., Chrastný, V., Ettler, V., Tlustoš, P., 2006. Evaluation of extraction/digestion techniques used to determine lead isotopic composition in forest soils. Anal Bioanal Chem 385, 1109-1115.

Komárek, M., Chrastný, V., Stíchová, J., 2007. Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. Environment International 33, 677-684.

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevic, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. Environment International 34, 562-577.

Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D., Shotyk, W., 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: Snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. Journal of Environmental Monitoring 7, 1169-1176.

Kulkarni, P., Chellam, S., Fraser, M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. Atmospheric Environment 40, 508-520.

Kummer, U., Pacyna, J., Pacyna, E., Friedrich, R., 2009. Assessment of heavy metal releases from the use phase of road transport in Europe. Atmospheric Environment 43, 640-647.

Lacan, F., Francois, R., Ji, Y., Sherrell, R.M., 2006. Cadmium isotopic composition in the ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 5104-5118.

Lahd Geagea, M., 2007. Caractérisation chimique et isotopique des aérosols organiques/ inorganiques et détermination de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'environnement urbain (Thesis).

62

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008a. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. Environmental Science & Technology 42, 692-698.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., Aubert, D., 2008b. Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. Applied Geochemistry 23, 1703-1714.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. Science of the Total Environment 373, 404-419.

Le Roux, G., Aubert, D., Stille, P., Krachler, M., Kober, B., Cheburkin, A., Bonani, G., Shotyk, W., 2005a. Recent atmospheric Pb deposition at a rural site in southern Germany assessed using a peat core and snowpack, and comparison with other archives. Atmospheric Environment 39, 6790-6801.

Le Roux, G., Aubert, D., Stille, P., Krachler, M., Kober, B., Cheburkin, A., Bonani, G., Shotyk, W., 2005b. Recent atmospheric Pb deposition at a rural site in southern Germany assessed using a peat core and snowpack, and comparison with other archives. Atmospheric Environment 39, 6790-6801.

Lee, W.-J., Lewis, S.J.L., Chen, Y.-Y., Wang, Y.-F., Sheu, H.-L., Su, C.-C., Fan, Y.-C., 1996. Polychlorinated biphenyls in the ambient air of petroleum refinery, urban and rural areas. Atmospheric Environment 30, 2371-2378.

Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. Atmospheric Environment 34, 2529-2537.

Lytle, C.M., Smith, B.N., McKinnon, C.Z., 1995. Manganese accumulation along Utah roadways: A possible indication of motor vehicle exhaust pollution. Science of the Total Environment 162, 105-109.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). Atmospheric Environment 36, 4023-4035.

Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W.R.L., Cescon, P., 2006. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area. Chemosphere 62, 449-458. Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., Domingo, J.L., 2008. Air concentrations of PCDD/ Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. Chemosphere 70, 1637-1643.

Maring, H., Settle, D.M., Buat-Ménard, P., Dulac, F., Patterson, C.C., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. Nature 330, 154-156.

Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Weiss, D., Cheburkin, A., 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. The Science of The Total Environment 292, 33-44.

Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. Atmospheric Environment 43, 1265-1272.

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond, M.L., 2011. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. Atmospheric Environment 45, 1867-1875.

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environmental Science and Technology 31, 2277-2286.

Monna, F., Petit, C., Guillaumet, J.-P., Jouffroy-Bapicot, I., Blanchot, C., Dominik, J., Losno, R., Richard, H., Lévêque, J., Chateau, C., 2004. History and Environmental Impact of Mining Activity in Celtic Aeduan Territory Recorded in a Peat Bog (Morvan, France). Environmental Science & Technology 38, 665-673.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Minguillón, M., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W., 2010. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. Science of the Total Environment 408, 4569-4579.

Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P., Millet, M., 2005. Spatial and Geographical Variations of Urban, Suburban and Rural Atmospheric Concentrations of Phenols and Nitrophenols (7 pp). Env Sci Poll Res Int 13, 83-89.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M.,

2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. Chemosphere 55, 555-565.

Mukai, H., Furuta, N., Fujii, T., Ambe, Y., Sakamoto, K., Hashimoto, Y., 1993. Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. Environmental Science & Technology 27, 1347-1356.

Muller, W., Korte, F., 1973. Polychlorinated biphenyls: successors to DDT? CHEM.UNS.ZEIT 7, 112-119.

Nicholson, K.W., Branson, J.R., 1993. Lead concentrations in U.K. urban air. Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere 27, 265-268.

Novák, M., Emmanuel, S., Vile, M.A., Erel, Y., Véron, A., Pačes, T., Wieder, R.K., Vaněček, M., Štěpánová, M., Břízová, E., Hovorka, J., 2003. Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. Environmental Science and Technology 37, 437-445.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.

Onianwa, P.C., 2001. Monitoring atmospheric metal pollution: A review of the use of mosses as indicators. Environmental Monitoring and Assessment 71, 13-50.

Ott, M., Failing, K., Lang, U., Schubring, C., Gent, H.-J., Georgii, S., Brunn, H., 1999. Contamination of Human milk in middle hesse, Germany -- A cross-Sectional study on the changing levels of chlorinated pesticides, PCB congeners and recent levels of nitro musks. Chemosphere 38, 13-32.

Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Reviews 9, 269-298.

Patrick, G.J., Farmer, J.G., 2007. A lead isotopic assessment of tree bark as a biomonitor of contemporary atmospheric lead. Science of the Total Environment 388, 343-356.

Prospero, J.M., 1999. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. Proceedings of the National Academy of Sciences 96, 3396 -3403.

Prospero, J.M., Bonatti, E., Schubert, C., Carlson, T.N., 1970. Dust in the Caribbean atmosphere traced to an African dust storm. Earth and Planetary Science Letters 9, 287-293.

Prospero, J.M., Charlson, R.J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A.C., Moyers, J., Zoller, W., Rahn, K., 1983. The atmospheric aerosol system: An overview. Rev. Geophys. 21, PP. 1607-1629.

Raes, F., Dingenen, R.V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. Atmospheric Environment 34, 4215-4240.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. Science of the Total Environment 337, 91-107.

Reimann, D.O., 1989. Heavy Metals in Domestic Refuse and Their Distribution in Incinerator Residues. Waste Management & Research 7, 57 -62.

Renberg, I., Brännvall, M.-L., Bindler, R., Emteryd, O., 2002. Stable lead isotopes and lake sediments--a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. The Science of The Total Environment 292, 45-54.

Rodushkin, I., Stenberg, A., Andrén, H., Malinovsky, D., Baxter, D.C., 2004. Isotopic Fractionation during Diffusion of Transition Metal Ions in Solution. Analytical Chemistry 76, 2148-2151.

Rühling, Å., Tyler, G., 2004. Changes in the atmospheric deposition of minor and rare elements between 1975 and 2000 in south Sweden, as measured by moss analysis. Environmental Pollution 131, 417-423.

Salamova, A., Hites, R.A., 2010. Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides. Environmental Science and Technology 44, 6196-6201.

Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Aksoy, E., Tasdemir, Y., 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. Journal of Environmental Management 92, 724-732.

Sammut, M.L., Noack, Y., Rose, J., 2006. Zinc speciation in steel plant atmospheric emissions: A multi-technical approach. Journal of Geochemical Exploration 88, 239-242. Sammut, M.L., Noack, Y., Rose, J., Hazemann, J.L., Proux, O., Depoux, M., Ziebel, A., Fiani, E., 2010. Speciation of Cd and Pb in dust emitted from sinter plant. Chemosphere 78, 445-450.

Schell Jr., J.D., Budinsky, R.A., Wernke, M.J., 2001. PCBs and neurodevelopmental effects in Michigan children: An evaluation of exposure and dose characterization. Regulatory Toxicology and Pharmacology 33, 300-312.

Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2005. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). Chemosphere 58, 1517-1524.

Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.-L., Wennig, R., Millet, M., 2010b. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. Environmental Pollution 158, 576-584.

Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Wennig, R., Millet, M., 2010a. Gas/particle partitioning of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg (France). Air Qual Atmos Health 3, 171-181.

Shea, K.P., 1973. PCB: The worldwide pollutant that nobody noticed. Environment 15, 25-28.

Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. Science of the Total Environment 408, 2357-2368.

Shirahata, H., Elias, R.W., Patterson, C.C., Koide, M., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 149-162.

Shunthirasingham, C., Mmereki, B.T., Masamba, W., Oyiliagu, C.E., Lei, Y.D., Wania, F., 2010. Fate of Pesticides in the Arid Subtropics, Botswana, Southern Africa. Environmental Science & Technology 44, 8082-8088.

Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. Chemosphere 40, 943-949.

Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. Chemical Geology 255, 295-304.

67

Smith, R.M., O'Keefe, P., Aldous, K., Briggs, R., Hilker, D., Connor, S., 1992. Measurement of PCDFs and PCDDs in air samples and lake sediments at several locations in upstate New York. Chemosphere 25, 95-98.

Stille, P., Pourcelot, L., Granet, M., Pierret, M.-C., Guéguen, F., Perrone, T., Morvan, G., Chabaux, F., 2011. Deposition and migration of atmospheric Pb in soils from a forested silicate catchment today and in the past (Strengbach case); evidence from 210Pb activities and Pb isotope ratios. Chemical Geology In Press, Accepted Manuscript. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.021.

Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M.-C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., Pourcelot, L., Matera, V., Aouad, G., Aubert, D., 2006. The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 3217-3230.

Svensson, A., Biscaye, P.E., Grousset, F.E., 2000. Characterization of late glacial continental dust in the Greenland Ice Core Project ice core. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 105, 4637-4656.

Tanaka, T.Y., Chiba, M., 2006. A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget. Global and Planetary Change 52, 88-104.

Thevenon, F., Chiaradia, M., Adatte, T., Hueglin, C., Poté, J., 2011. Ancient versus modern mineral dust transported to high-altitude alpine glaciers evidences saharan sources and atmospheric circulation changes. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 11, 859-884.

Tian, F., Chen, J., Qiao, X., Cai, X., Yang, P., Wang, Z., Wang, D., 2008. Source identification of PCDD/Fs and PCBs in pine (Cedrus deodara) needles: A case study in Dalian, China. Atmospheric Environment 42, 4769-4777.

Tuduri, L., Harner, T., Hung, H., 2006. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. Environmental Pollution 144, 377-383.

Umlauf, G., Christoph, E.H., Eisenreich, S.J., Mariani, G., Paradiž, B., Vives, I., 2010. Seasonality of PCDD/Fs in the ambient air of Malopolska Region, southern Poland. Environmental Science and Pollution Research 17, 462-469.

Van den Berg, M., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicological Sciences 93, 223-241.

Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P.J., Lohan, M.C., Ellwood, M.J., Mills, R.A., 2008. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. Earth and Planetary Science Letters 274, 204-213.

Vartiainen, T., Saarikoski, S., Jaakkola, J.J., Tuomisto, J., 1997. PCDD, PCDF, AND PCB concentrations in human milk from two areas in Finland. Chemosphere 34, 2571-2583.

Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. Atmospheric Environment 33, 3377-3388.

Veysseyre, A.M., Bollhöfer, A.F., Rosman, K.J.R., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2001. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. Environmental Science and Technology 35, 4463-4469.

Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 1997. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation in Urban, Suburban, and Rural Vegetation. Environmental Science & Technology 31, 279-282.

Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 1998. Partitioning of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans between the Atmosphere and Corn. Environmental Science & Technology 32, 2389-2393.

Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 2000. Insights into the global distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environmental Science and Technology 34, 2952-2958.

Wang, L.-C., Lee, W.-J., Tsai, P.-J., Lee, W.-S., Chang-Chien, G.-P., 2003. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants. Chemosphere 50, 1123-1129.

Wang, X.-ping, Gong, P., Yao, T.-dong, Jones, K.C., 2010. Passive Air Sampling of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers Across the Tibetan Plateau. Environmental Science & Technology 44, 2988-2993.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 37, 1352-1359.

Weber, R., Gaus, C., Tysklind, M., Johnston, P., Forter, M., Hollert, H., Heinisch, E., Holoubek,

I., Lloyd-Smith, M., Masunaga, S., Moccarelli, P., Santillo, D., Seike, N., Symons, R., Torres, J.P.M., Verta, M., Varbelow, G., Vijgen, J., Watson, A., Costner, P., Woelz, J., Wycisk, P., Zennegg, M., 2008. Dioxin- and POP-contaminated sites—contemporary and future relevance and challenges. Environ Sci Pollut Res 15, 363-393.

Weiss, D.J., Rehkdmper, M., Schoenberg, R., McLaughlin, M., Kirby, J., Campbell, P.G.C., Arnold, T., Chapman, J., Peel, K., Gioia, and S., 2008. Application of Nontraditional Stable-Isotope Systems to the Study of Sources and Fate of Metals in the Environment. Environmental Science & Technology 42, 655-664.

Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. Atmospheric Environment (1967) 12, 135-159.

Widory, D., Liu, X., Dong, S., 2010. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing. Atmospheric Environment 44, 3679 - 3687.

Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, C., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. Atmospheric Environment 38, 953-961.

Wittsiepe, J., Fürst, P., Schrey, P., Lemm, F., Kraft, M., Eberwein, G., Winneke, G., Wilhelm, M., 2007. PCDD/F and dioxin-like PCB in human blood and milk from German mothers. Chemosphere 67, S286-S294.

Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 2349-2357.

Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., Münker, C., 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 4639-4654.

Zayed, J., Vyskocil, A., Kennedy, G., 1999. Environmental contamination and human exposure to manganese - contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline. International Archives of Occupational and Environmental Health 72, 7-13.

Zennegg, M., Kohler, M., Hartmann, P.C., Sturm, M., Gujer, E., Schmid, P., Gerecke, A.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Giger, W., 2007. The historical record of PCB and PCDD/F deposition at

Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. Chemosphere 67, 1754-1761.

Zhang, H., Zhao, X., Ni, Y., Lu, X., Chen, J., Su, F., Zhao, L., Zhang, N., Zhang, X., 2010. PCDD/Fs and PCBs in sediments of the Liaohe River, China: Levels, distribution, and possible sources. Chemosphere 79, 754-762.

# **Chapitre 2**

# Matériels et Méthodes

# 1. Description des sites et stratégie d'échantillonnage

# 1.1. Sites d'étude

Les échantillons d'airs, de poussières et les écorces d'arbres ont été prélevés dans la région de Strasbourg (France) – Kehl (Allemagne) située de part et d'autre du Rhin (figure 1). L'agglomération de Strasbourg (Bas-Rhin, Alsace), à l'ouest du Rhin comporte 450 000 habitants environ pour une superficie 316 km<sup>2</sup>. La ville de Kehl Am Rhein, plus petite, comprend 35 000 habitants pour une superficie de 75 km<sup>2</sup>.



Figure 1 : Carte de situation de la région étudiée. (©REKLIP)

Ces deux villes se situent dans la vallée du Rhin, fortement industrialisée, à 110 km en aval de Bâle, connu pour son important pôle d'entreprise pharmaceutique (Novartis, Roche, Mepha Pharma, etc.) et chimique (Syngenta, Lonza Group, etc.). Le Rhin a permis le développement d'une économie basée sur l'industrie lourde, chimique et pétrochimique, grâce au transport fluvial. Ce principal axe économique de l'Europe est donc fortement peuplé et a déjà été sujet à diverses pollutions dans le passé (PCBs, Cd, etc...).

Les échantillons d'air, de poussières et d'écorces d'arbres ont été collectés sur la zone qui s'étend du nord au sud de la région de Strasbourg-Kehl, avec une concentration des sites d'échantillonnages dans la zone industrielle, le centre-ville de Kehl, et dans la zone d'habitation à Strasbourg. La Forêt d'Aubure située dans les Vosges (figure 1) a également été échantillonnée afin de caractériser le fond géochimique de la région. L'étude de l'impact des émissions industrielles sur l'environnement urbain et rural est menée pour identifier de quelle manière et à quels degrés les industries contribuent ou non à la contamination de l'air. Les grands sites industriels susceptibles d'être sources de pollutions dans la zone d'étude ont été répertoriés et sont indiqués sur la figure 2 :



Situation des principales industries dans la région d'étude (© les contributeurs d'OpenStreetMap CC-BY-SA)

# Rive gauche (côté français) :

- **CWI**: Incinérateur de déchets chimiques (Strasbourg)
- PH: Port aux pétroles (Strasbourg)
- DWI: Incinérateur de déchets domestiques (Strasbourg)
- **OR**: Raffinerie de Reichstett (Reichstett)
- **PP**: Manufacture de papier (Strasbourg)

# Rive droite (côté allemand) :

**BHPS**: Centrale de cogénération biomasse

et l'usine de bio-combustibles (Kehl)

TTP: Centrale thermique (Kehl)

SP: Aciérie (Kehl)



Transport fluvial



Centrale de production de pellets (BHPS)



Aciérie (SP)



Raffinerie de Reichstett OR)

Figure 2 : Les grands sites industriels et leurs situations dans la région étudiée
- rive gauche (côté français) : l'incinérateur de déchets chimiques (CWI), l'incinérateur de déchets domestiques (DWI) (350 000 t/an), la manufacture de papier (PP) et le port aux pétroles (PH).
- rive droite (côté allemand) : l'aciérie (SP) (production annuelle : 1.9 Mt), la centrale thermique (TPP), la centrale de cogénération biomasse et l'usine de bio-combustibles (BHPS) (combustion horaire des pellets 12 t).
- au nord de Strasbourg, à environ 15 km se trouve également la raffinerie de Reichstett (OR) avec une production journalière de pétrole brut de 84 800 barils (arrêt des activités en 2011).

Pour certaines de ces entreprises, les données de rejets de polluants atmosphériques (composés organiques chlorés, métaux lourds, gaz à effet de serres, gaz, pesticides, etc. ) sont accessibles sur le site internet de l'Agence Européenne de l'Environnement (http://prtr.ec.europa.eu/IndustialActivity. aspx)

# 1.2. Données climatologiques

# **1.2.1.** Direction des vents

Les deux villes de Strasbourg et Kehl se situent dans la vallée du Rhin, entourées de part et d'autre par les massifs des Vosges et la Forêt Noire. Cette configuration topographique entraîne des circulations de masses d'air différentes entre la plaine et les montagnes en présence de vent d'ouest (figure 3a) et de vent d'est (figure 3b). La direction privilégiée des vents dans



**Figure 3 :** Champ du vent à 25 m au dessus du sol pour un flux d'ouest (a) et est (b) en altitude (simulation numérique, ©REKLIP)

cette zone est NNE-SSO (source ©REKLIP (Atlas climatologique du fossé rhénan méridional ; www. reklip.org)).

# 1.2.2. Température de l'air

Le fossé rhénan est caractérisé par un climat tempéré humide. Les températures observées dans cette région varient entre -5°C et 0°C en période hivernale, et autour de 30°C en été. Globalement, les températures moyennes annuelles dans la plaine sont plus élevées qu'en montagne. Cependant, le

gradient de température des mois d'hiver de la forêt des Vosges et de la forêt Noire est nettement moins marqué par rapport à la plaine (figure 4b). Ceci est le résultat d'anticyclones qui favorisent les

courants froids dans la vallée et entraînent une inversion des températures (température plus élevées altitude qu'en en plaine). Ce phénomène empêche toute dispersion des polluants et des particules atmosphériques et par conséquence une concentration de la pollution autour des villes de la vallée. Les autres facteurs susceptibles d'inhiber la dispersion des polluants sont la faible pluviométrie de la région, et la formation de brouillards en hiver.



**Figure 4 :**Température moyenne annuelle (a) et température moyenne de janvier (b) ; ©REKLIP

#### 1.3. Méthodes et stratégie d'échantillonnage

Différents échantillons atmosphériques ont été prélevés pour qualifier la qualité de l'air dans la région de Strasbourg-Kehl. La contamination de l'air actuel a été évaluée à l'aide de capteurs passifs, plus adaptés pour échantillonner dans des endroits retirés ou difficilement accessibles ; ils ne nécessitent aucune infrastructure au préalable comparé aux capteurs actifs qui nécessitent une alimentation électrique. La pollution passée a été étudiée par les écorces d'arbres.

La répartition géographique des capteurs reflète la stratégie d'échantillonnage. Les positions ont été choisies en fonction des éventuelles sources de pollution et de manière à encadrer la zone industrielle nord de Strasbourg-Kehl. Les zones d'habitations sont particulièrement ciblées. Quant aux écorces d'arbres, la stratégie a été d'échantillonner près des axes de transport routier, dans les parcs et forêts des villes et dans les campagnes pour évaluer le niveau de la contamination et éventuellement les diverses sources de pollution.

#### **1.3.1.** Les capteurs passifs

Les capteurs passifs ont été placés en milieu industriel, urbain, rural et en forêt (figure 5). Quatre sites, appelés « sites permanents » peuvent être distingués car installés pour des périodes d'échantillonnage d'au moins 6 mois consécutifs. Les autres sites sont dits les « sites ponctuels » et sont au nombre de 17 avec des périodes d'échantillonnage allant de 1 à 4-5 mois.



Figure 5 : Carte de situation des sites d'échantillonnage des capteurs passifs : PAS et sigma-2

Un premier capteur permanent a été placé de mai 2009 à juin 2010 sur le site expérimental d'Aubure (BKG) (http://ohge.u-strasbg.fr) situé à 60 km au sud-ouest de Strasbourg. Ce bassin versant du Strengbach, situé à une altitude de 1000 m, permet de caractériser le fond géochimique de la forêt des Vosges.

Les trois autres capteurs ont été installés dans des sites permanents en zone rurale et urbaine (figure 6) :

- le site A1 (de octobre 2009 à mai 2010) : situé dans un jardin au bourg d'Auenheim (Allemagne) au nord-est de l'aciérie, il représente le milieu rural, potentiellement touché par les rejets de cette entreprise,
- le site K1 (juin 2009 et de octobre 2009 à mai 2010) : situé au centre-ville de Kehl au sein d'une zone d'habitation, au sud de la zone industrielle nord,
- le site S1 (décembre 2008 à août 2010) : installé sur le toit de l'institut (LHyGeS), au centreville de Strasbourg.

K1 et S1 sont donc identifiés comme des sites urbains. Le site S1 est un des seuls site d'échantillonnage placé en hauteur, à 12 m du sol environ.



Figure 6 : Sites d'échantillonnages permanents : Strasbourg (S1), Auenheim (A1), Kehl (K1) et Aubure (BKG)

Plusieurs sites ponctuels ont permis un échantillonnage sur des périodes allant de 4 semaines à 4 mois (tableau 1) :

- en zone rurale (E, P1 et ST (situé au sud de l'Alsace, non représenté sur la carte)). ST, échantillonné en dehors de la zone d'étude, est situé proche d'une industrie chimique dans le Haut-Rhin,
- en zone semi-urbaine (K2),
- en milieu urbain (S2, S4, S5, K3). Le site S2 est placé en contrebas de S1, dans le parking de l'institut (LHyGeS). Ce capteur se trouve donc exposé au trafic routier. K2, S4 et S5 sont en zone d'habitations,
- dans la zone industrielle : Les capteurs notés de H1 à H8 sont exclusivement installés dans la zone portuaire nord, excepté H6 installé sur le balcon d'un immeuble d'habitation, situé dans la zone industrielle de Strasbourg. S3, situé dans un jardin potager de la ville de Strasbourg est considéré, pour l'étude, comme faisant partie de la zone industrielle étant donné sa proximité avec le port pétrolier.

Le site H1 se trouve au nord de la zone portuaire de Kehl. Il est essentiellement exposé aux rejets des industries (SP, CWI) mais aussi au trafic fluvial (péniches). Les sites H2 et H8, à proximité de la centrale de production de pellets (BHPS), sont distants de quelques dizaines de mètres. H3 se trouve sur le toit d'un bâtiment à mi-distance de H2 et H4, à hauteur de BHPS. H4 est installé au sudouest de l'aciérie (SP). Les sites d'échantillonnages H5 et H7 se trouvent sur la rive droite, à l'est de SP. H5 est placé près de la piscine d'Auenheim et H7 derrière un hangar.

Nom	Adresse	Ville	Coordonnées	géographiques
		v me	X	Y
H1	Weststraße	Kehl	7.82055	48.60611
H2	Weststraße	Kehl	7.80445	48.58541
Н3	Hafenstraße	Kehl	7.80861	48.58666
H4	Hafenstraße	Kehl	7.81013	48.58569
Н5	Piscine	Auenheim	7.82678	48.60690
H6	Rue Coulaux	Strasbourg	7.79361	48.57361
H7	Garage Opel, Max-Planck Straβe	Kehl	7.82571	48.59098
H8	Weststraße	Kehl	7.80288	48.58597
A1	Freiburger Straße, 24	Auenheim	7.83639	48.60667
K1	Blumenstraβe	Kehl	7.80944	48.57250
K2	Röntgenstraße	Kehl	7.82667	48.56000
K3	Memorial	Kehl	7.82308	48.57412
S1	Rue Blessig (toit de l'institut, LHyGeS)	Strasbourg	7.76306	48.58333
S2	Boulevard de la Victoire (parking de l'institut)	Strasbourg	7.76306	48.58333
<b>S3</b>	Rue de la Fourmi	Strasbourg	7.78734	48.59308
<b>S4</b>	Rue de Sélestat	Strasbourg	7.76556	48.56472
<b>S</b> 5	Rue de Rimbach	Strasbourg	7.78278	48.55917
E		Hoerdt	7.77917	48.69861
P1	Rue de la Tuilerie	Plobsheim	7.72934	48.47423
ST		Steinbach	7.16035	47.81774
BKG		Forêt d'Aubure	7.19639	48.21667

 Tableau 1 : Descriptif des sites d'échantillonnage pour les capteurs passifs.

La lettre **H** symbolise les sites installés dans ou à proximité de la zone portuaire, **S** de la ville de Strasbourg, **K** de la ville de Kehl, **A** de Auenheim. Les lignes grisées représentent les sites permanents.

#### 1.3.2. Les écorces d'arbres

Les écorces d'arbres ont été collectées en zone industrielle, urbaine et rurale (figure 7 et tableau 2). La zone d'échantillonnage s'étend du nord au sud de la région de Strasbourg-Kehl, depuis le village de Hoerdt (site n° 73, à 12 km au nord de Strasbourg) à la forêt d'Erstein (site n° 77, 5 km au sud du site P1), et d'ouest en est, depuis la ville d'Ostwald jusqu'au village de Willstätt soit 5 à 6 km autour de Strasbourg-Kehl.

A Strasbourg, les prélèvements ont été effectués principalement dans des zones très fréquentées par la population tels que les parcs (sites n° 57, 69, 71 et 78) ou le long du canal de l'III (sites n° 79 et 80). Le quartier de la Robertsau, zone d'habitation située proche du port industriel a aussi été échantillonné à différents endroits (sites n° 50, 58 et 74). Au nord de l'agglomération de Strasbourg, des échantillons ont été prélevés dans les communes de La Wantzenau, Souffelweyersheim et Hoerdt à proximité de la raffinerie de Reischtett. Au sud, les prélèvements ont eu lieu près de l'autoroute à Ostwald (sites n° 72 et 81).

Des écorces d'arbres du centre-ville de Kehl et les rives du Rhin ont également été collectés (sites n° 51, 52, 59, 82) et à proximité de la zone industrielle (site n° 54). Un échantillon d'écorce a également été prélevé sur le site d'Aubure, représentatif de la Forêt des Vosges (non représenté sur la carte).

Au total, 35 échantillons d'écorces d'arbres prélevés sur la période 2009-2010 ont été analysés pour l'étude sur le biomonitoring (indiqués en bleu sur la carte d'échantillonnage de la figure 7, notés de 50 à 84). Afin d'acquérir une vision plus globale et précise de la pollution de l'air, ces résultats sont complétés par les données obtenues durant les travaux de thèse de Lahd Geagea (2007) (en orange sur la carte, campagne d'échantillonnage 2005-2006, notés de 1 à 34), et la campagne de 2007 (en blanc sur la carte, notés de 40 à 49). Ce total de 73 échantillons dans la région d'étude va permettre de représenter à partir des écorces d'arbres des cartes de distributions des polluants.



Figure 7 : Carte de l'échantillonnage des écorces

NIO	A drassa	Villa	Coordonées géographiques			
	Auresse	¥ IIIC	X	Y		
50	Rue de la station d'épuration, Fuchs am Buckel	Strasbourg	7.80667	48.62361		
51	memorial	Kehl	7.82167	48.57333		
52	Rosengarten	Kehl	7.80917	48.57167		
53	Jardin des deux rives	Kehl	7.80528	48.56972		
54	Weststraße	Kehl	7.80444	48.58528		
55	Auenheim	Kehl	7.84194	48.60028		
56	Rue de la digue du rhin	Strasbourg	7.79944	48.57361		
57	Parc de l'orangerie	Strasbourg	7.78028	48.59111		
58	Cité des chasseurs	Strasbourg	7.78722	48.62583		
59	Place Am Markt	Kehl	7.81167	48.57333		
60	tour piscine	Kehl	7.80917	48.56528		
61	Rive d'Auenheim	Kehl	7.82722	48.61278		
62	La Wantzenau	La Wantzenau	7.81389	48.66222		
63	Hoerdt	Hoerdt	7.80250	48.68833		
64	Chemin du lavoir	Souffelweyersheim	7.73972	48.63722		
65	Epicea - vieux peuplement	Aubure	7.19639	48.21667		
66	Hêtre	Aubure				
67	Pin - exutoire	Aubure				
68	Forêt du neuhof	Strasbourg	7.77083	48.51417		
69	Parc de la citadelle	Strasbourg	7.77722	48.57556		
70	Musau (zone d'habitation)	Strasbourg	7.78250	48.55917		
71	Musau parc (rue des corps de garde)	Strasbourg	7.77222	48.55806		
72	Forêt d'Ostwald	Ostwald	7.72139	48.53778		
73	Club hippique	Hoerdt	7.79139	48.68722		
74	Forêt de la Robertsau	Strasbourg	7.80583	48.60639		
75	Honau-Sud	Honau	7.86528	48.64361		
76	route de Leutesheim	Bodersweier	7.86333	48.61222		
77	Forêt d'Erstein	Erstein	7.72583	48.41111		
78	Lac du Baggersee	Strasbourg	7.74968	48.54416		
79	Passerelle de l'Illhof- Elsau	Strasbourg	7.71495	48.56990		
80	Le long du canal, près de la rue Georges Wodli	Strasbourg	7.73416	48.59044		
81	La vigie	Ostwald	7.70066	48.53218		
82	Rosengarten	Kehl	7.80778	48.57285		
83	Sud de Kehl	Kehl	7.81909	48.53579		
84	Wilstatt	Wilstatt	7.87283	48.53640		

Tableau 2 : Liste des échantillons d'écorces d'arbres, et leurs coordonnées géographiques

#### 2. Techniques d'échantillonnages

#### 2.1. Les écorces d'arbres

Les écorces d'arbres ont été prélevées à l'aide d'une perceuse brevetée (Hofmann et al., 2001), qui permet de collecter et de broyer directement l'écorce en ajustant la profondeur d'échantillonnage réglé dans ce travail à 1 mm (figure 8). A cette profondeur, la partie externe de l'écorce joue un rôle de tampon avec l'air et accumule les particules et polluants sans qu'il y ait de transfert dans la partie vivante du tronc (Catinon et al., 2008). Le foret est en platine, ce qui permet d'éviter toute contamination.



Figure 8 : Perceuse utilisée pour le prélèvement de l'écorce

L'écorce d'arbre est échantillonnée sur une hauteur de  $1,60 \pm 0,20$  m environ, car à cette hauteur, il n'y a pas de variation des concentrations des éléments mesurés (Senhou et al., 2002). En effet, à la base de l'arbre il peut avoir accumulation de particules venant du sol. Les surfaces recouvertes de lichens et de mousses n'ont pas été prélevées, car ils ont un mode d'accumulation différents. L'écorce a été prélevée sur toute la circonférence du tronc (sans prendre en compte la direction des vents dominants NNE et SSO) : en fonction du nombre d'arbres disponibles sur chaque site, 2 à 30 g d'écorces a été échantillonnés. Dans cette étude, ce sont en majorité les tilleuls (Genre *Tilia*) qui ont été échantillonnés. Cependant, cette espèce n'était pas toujours présente sur les sites ciblés et il a fallu prélever sur les types d'arbres qui s'y trouvaient (peupliers). Même si l'on peut supposer un biais de l'accumulation des polluants lié à certaines espèces d'arbres, il ne semble pas ici que l'échantillonnage soit affecté par le type d'écorces.

#### 2.2. Capteurs passifs : PCB

Les capteurs passifs d'air ont été conçus au laboratoire, sur la base de ceux élaborés par Wania et al., (2003) et décrits dans la thèse de Schummer (2010), de manière à pouvoir être inséré directement dans une cellule d'extraction d'ASE (Accelerated Solvent Extraction) (figure 9). Le capteur est un

cylindre en maille d'inox rempli de résine XAD-2. L'abri du capteur est percé de manière à laisser une circulation de l'air. Le support de ces capteurs est en PVC (polychlorure de vinyle). L'influence de ce matériau a été testée en adaptant le capteur sigma-2 présenté dans le paragraphe suivant, pour l'échantillonnage des PCBs : aucune différence n'a été observée. La durée d'échantillonnage choisie est de 4 semaines. Ces capteurs peuvent être suspendus très facilement aux arbres ou sur des tiges (hauteur 1.8m).



Figure 9 : Schéma du capteur passif pour les PCBs

# 2.3. Capteurs passifs : métaux

La collecte des poussières atmosphériques s'est faite avec de nouveaux types de capteurs passifs appelés « sigma-2 » élaborés par le service météorologique allemand de Freiburg, Allemagne (norme VDI 2119) (figure 10). Ces capteurs permettent de recueillir par sédimentation (suivant la loi de Stokes) les poussières de l'air ayant une taille comprise entre 2,5 et 100 µm grâce à des ouvertures



Figure 10 : Schéma du capteur passif sigma-2, à gauche vue d'extérieur, à droite vue d'intérieur avec la coupelle

placées en quinconce au niveau du support supérieur et du corps du capteur. Il est ainsi protégé du vent, des radiations et des précipitations. Les capteurs sont placés à une hauteur d'environ 1,70 m du sol. Le revêtement métallique du capteur est composé de chrome principalement. Une coupelle en plastique est introduite à l'intérieur du dispositif pour collecter les poussières. Pour l'analyse des concentrations en métaux et isotopes, une quantité minimale de poussières est nécessaire. La durée d'échantillonnage optimale dépend donc du type d'environnement étudié et de la saison. Les quantités de poussières déposées sont plus importantes dans la zone industrielle, suivi de la zone urbaine, rurale et le milieu forestier en dernier. Néanmoins, quelques soit les zones, les masses sont plus grandes en été qu'en hiver. Dans cette étude la durée d'échantillonnage est fixée à 4 semaines pour tous les sites.

#### 2.4. Taux de déposition massique

Le taux de déposition massique (MDR ou  $D_M$ ) a été déterminé au centre de météorologie de Freiburg, Allemagne, par microscopie optique automatisée assistée par un système d'analyse d'image par ordinateur (Dietze et al., 2006; Schleicher et al., 2010). Les poussières sont recueillies avec les capteurs passifs sigma-2, mais à la place de la coupelle est introduite une petite lame mince en plastique avec un revêtement adhésif. Le logiciel permet la focalisation sur les particules collectées et la quantité de poussière est ainsi déterminée par comptage. Chaque particule comprise entre 3 et 96 µm peut être analysée en mode automatique. Les masses sont calculées pour trois catégories de particules : les particules « transparentes », les particules « noires » et les pollens. Le taux de déposition massique est calculé par l'équation 1,

avec N le nombre de particules, A la surface échantillonnée (en m<sup>2</sup>), t la durée d'exposition (en jours),  $d_p$  le diamètre de la particule en  $\mu$ m,  $\rho_p$  la densité de la particule en g.cm<sup>-3</sup>.

$$D_M = \frac{N}{A^*t} * \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 * \frac{4\pi}{3} * \rho_p$$

Equation 1 : Calcul du taux de déposition massique  $D_M$  en mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>

Un facteur de correction de 0,75 est appliquée à cette formule en raison de la surestimation du diamètre moyen de la particule, car celle-ci tombe sur son côté le plus lourd. Grâce au taux de déposition massique ( $D_M$ ) calculé en mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup>, il est possible de recalculer les concentrations en ppm des poussières collectées à partir de la masse déterminée à l'ICP-MS, de la surface A (m<sup>2</sup>) de la coupelle et du nombre de jour collecté (équation 2).

$$C_{X} (ppm) = \frac{m_{X} (ng)}{A(m^{2}) * j * D_{M} (mg / m^{2} / j)}$$

Une relation linéaire entre le  $D_M$  calculé par microscopie optique et la masse calculée par ICP-MS suite à l'attaque chimique devrait être trouvée. La figure 11 représente la corrélation entre les valeurs déterminées optiquement et celles calculées à partir des masses déterminées en ICP-AES et en ICP-MS.



**Figure 11 :** Comparaison des taux de déposition massique en mg.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> déterminées par analyse optique, et des valeurs déterminées par ICP-MS et ICP-AES : en A, masses élémentaires brutes, en B, masse en oxyde et sulfate calculée pour tous les échantillons, en C, masse en oxyde et sulfate calculée pour les échantillons sauf le trafic et en D, masse en oxyde et sulfate calculée pour les échantillons de Aubure (BKG). La droite rouge représente la corrélation théorique 1:1

La figure 11a indique que le total des masses brutes déterminées directement en ICP-AES et en ICP-MS ne correspond pas aux masses données par microscopie, étant donné que les masses des oxydes, sulfates, etc. ne sont pas prises en compte. Les données minéralogiques des poussières n'étant pas disponibles, les formes chimiques de plusieurs composés ont été supposées : MgSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca(SO)<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, CuO, ZnSO<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>O, SrO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> et ThO<sub>2</sub>. Les masses de Na, K et P sont mesurées en dessous de la limite de détection de l'ICP-AES. Quant au Si, les concentrations déterminées en ICP-AES ne peuvent pas être utilisées car une partie est évaporée suite à l'attaque acide au HF. Pour s'en affranchir, leurs quantités ont été calculées à partir des rapports en Na/Mg, Si/Mg, K/Mg et P/Mg de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1995), en considérant les formes suivantes :  $Na_2SO_4$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2SO_4$  et  $P_2O_5$ . La figure 11b indique que le calcul des taux de dépositions massiques à partir des différentes formes d'oxydes ou de sulfate permet d'approcher les valeurs déterminées au microscope optique. Cependant, la figure 11c montre que les formes chimiques choisies sont en-deça des « vraies » valeurs. En effet, d'une part les formes chimiques d'un élément peuvent être multiples, et d'autre part la mesure optique étant difficile, l'incertitude des mesures est aussi à prendre en compte. La figure 11d montre d'ailleurs que pour les faibles taux de dépositions mesurés à Aubure, les valeurs calculées à partir des masses de l'ICP-MS et l'ICP-AES sont inférieurs aux valeurs données par microscopie optique.

De plus, pour accéder au  $D_M$ , il est nécessaire de disposer deux capteurs sur chaque site. Pour avoir la mesure la plus précise possible, les lames minces sont changées toutes les semaines en milieu urbain, et toutes les deux semaines en milieu forestier (Aubure). Par conséquent, il n'a pas été possible de mesurer le taux de déposition massique par microscopie optique sur tous les sites. Pour ces raisons techniques et du fait que la mesure du  $D_M$  est parfois imprécise, les résultats des bilans massiques élémentaires sont donnés en ng.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à partir des valeurs mesurées par ICP-MS et ICP-AES, sans prendre en compte les espèces d'oxydes ou sulfates.

#### 3. Méthode d'extraction et d'analyse des PCB

Le protocole d'extraction et d'analyse des PCBs a été mis en place pour 22 PCBs. (18, 28, 31, 52, 44, 70, 101, 81, 149, 123, 118, 114, 153, 105, 138, 126, 167, 156, 157, 180, 169, 189). Les paramètres d'extraction par ASE (Accelerated Solvent Extraction, Dionex®) ont été optimisés (choix du solvant d'extraction, température, nombre de cycles, flush). Cet appareil a l'avantage d'extraire les PCBs en peu de temps (45 min) avec un volume de solvant relativement faible (environ 90 mL) par rapport à une extraction au Soxhlet. En effet, l'ASE permet de travailler à pression et température élevées en mode statique (P=1500 Psi, T : jusqu'à 200°C ). Ces paramètres ont été optimisés à partir de solutions standards (Sigma-Aldrich, (L'Isle d'Abeau, France) et Cluzeau Info Labo France)). L'octachloronaphtalène a été choisi comme étalon interne (Agrell et al., 2004). Les résultats des concentrations en PCB sont donnés pour la somme des 22 composés  $\Sigma_{22PCB}$  ou alors la somme des PCB indicateurs  $\Sigma_{7PCB ind}$ .

#### 3.1. Les résines XAD-2

Les résines XAD-2 sont habituellement utilisées pour l'étude des polluants organiques, ainsi que les PUF (polyurethane foam). Etant donné la forte affinité de la résine XAD-2 pour les composés lipophiles, elle a été choisie pour cette étude (Dobson et al., 2006). Les PCBs étant des composés très peu polaires, les solvants ou mélanges de solvants testés pour les extraire de la résine sont : acétonitrile

(100%) et n-hexane-dichlorométhane (50:50 v:v). Les différentes températures de chauffage testées à l'ASE sont 100°C et 150°C, avec 2 ou 3 cycles de 10 ou 15 min. Les conditions opératoires retenues pour l'extraction des PCBs à l'ASE sont finalement : un mélange dichlorométhane-hexane (50/50 v/v), avec 3 cycles de 15 min, un flush de 60%, un temps de purge de la cellule de 100 s, à une température de 150°C et une pression de 1500 Psi.

Pour l'étape d'évaporation, la température du bain marie de l'évaporateur rotatif a également été optimisée, en testant 3 températures : 35°C, 40°C et 50 °C (figure 12). Cette dernière température est trop élevée et engendre beaucoup de pertes lors de l'évaporation. Peu de différences sont observées entre la température de 35°C et de 40°C, la température de 35°C est ainsi choisie car elle permet de minimiser les pertes. L'évaporation se fait par étape, en diminuant la pression progressivement de 400 mbar (évaporation du dichlorométhane) à 250 mbar (évaporation du n-hexane).



Figure 12 : Rendement d'évaporation de quelques PCBs

L'analyse des premiers échantillons collectés dans la zone industrielle a montré la nécessité d'ajouter une étape de purification pour éliminer les composés interférants de ceux étudiés sur le chromatogramme. Différentes résines ont été testées à l'aide de cartouches provenant de Macherey-Nagel®, France, utilisées avec le Combi-Flash® (Serlabo technologies). Cet appareil permet d'automatiser la purification en introduisant avec une seringue l'échantillon (1 à 2 mL) vers la cartouche de gel de silice. L'éluant est pompé et introduit dans la cartouche avec un débit de 20 mL.min<sup>-1</sup>. L'éluat est ensuite récupéré et évaporé.

Différents types de gel de silice ont été testés :

- SiOH : gel de silice faiblement acidifiée (utilisé pour la séparation de composés lipophiles, et retenir les composés polaires),
- SiOH-H<sup>+</sup> : gel de silice imprégné d'acide sulfurique (utilisé pour la séparation de composés

lipophiles, et retenir les composés fortement polaires et ioniques),

- SA : gel de silice avec de l'acide benzène sulfonique (utilisé pour la séparation de composés lipophiles, et retenir les composés ioniques et contenant des sulfures),
- Florisil : gel de silice et magnésium (utilisé pour la séparation de composés chlorés),
- AlOx-N : alumine neutre (utilisé pour la séparation de composés lipophiles).

Pour purifier les échantillons contenant les PCBs, différents mélanges de silice peuvent être utilisés : SiOH (Shen et al., 2006), SiOH-H<sup>+</sup>/Alox-N (Cetin et Odabasi, 2007), SiOH/Florisil/AgNO3-SiOH/AlOx-N (Wen et al., 2009), SA/SiOH, SiOH-H<sup>+</sup>/SA). Dans cette étude, différents tests ont été réalisés pour déterminer les meilleures conditions pour la purification de la fraction PCB : 1) SiOH, 2) SiOH/SiOH-H<sup>+</sup>, 3) SiOH/ SiOH-H<sup>+</sup>/SA, 4) SiOH/Florisil, 5) SiOH/ Alox-N, 6) SiOH-H<sup>+</sup>/SA/Alox-N, 7) SiOH/ SiOH-H<sup>+</sup>/ Alox-N. La silice acidifiée est très performante pour séparer les composés lipophiles tels que les PCBs. Les tests n°3 et 7 combinant le mélange SiOH/SiOH-H<sup>+</sup> avec SA ou Alox-N montrent une séparation équivalente au mélange simple SiOH/SiOH-H<sup>+</sup>. Le mélange SiOH/SiOH-H<sup>+</sup> en proportion (3/1) a été retenu pour purifier les échantillons. Il permet de séparer les composés étudiés avec un bon rendement.

Plusieurs éluants ont été testés (n-hexane, dichlorométhane, mélange n-hexane/dichlorométhane) à différentes proportions pour chaque éluants (50:50, 30:70, 20:80) et à différentes fractions d'élutions (5/10/15/20 et 25 mL). Il s'avère que les PCBs sont élués en moins de 10 mL en utilisant du n-hexane. Finalement, l'élution avec 20 mL de n-hexane a été choisie car aucune interférence n'est observée avec un volume d'éluant supérieur à 10 mL, et permet de s'assurer de la bonne séparation des interférants. Chaque cartouche d'élution sert à purifier 3 échantillons. Un lavage avec 50 mL d'hexane a lieu entre chaque passage d'échantillon. Après purification et évaporation, le standard interne l'octachloronaphtalène est ajouté dans la solution finale et dont la concentration finale est de 100 µg.L<sup>-1</sup>. pour un volume de 1 mL.

Le protocole de lavage de la résine XAD-2 a été effectué avec l'ASE pour les capteurs passifs par le passage successifs de solvant ou de mélange de solvants de différentes polarité : 2 cycles de 10 min avec du méthanol, 2 cycles de 10 min avec du dichlorométhane et 2 cycles de 10 min avec du n-hexane (adapté de Shen et al., 2006). Un dernier lavage avec le solvant utilisé pour l'extraction des PCBs est effectué par le mélange dichlorométhane-n-hexane 50:50 (2 cycles de 10 min). Afin d'éviter tout effet mémoire, le protocole a été vérifié en le répétant plusieurs fois sur une même cellule.

#### 3.2. Les écorces d'arbres

Le protocole mis en place pour l'extraction des PCBs sur les résines XAD-2 a été modifié en raison de la nature de l'écorce. L'étape de purification se révèle impossible après une extraction à l'ASE à 150°C, la fraction extraite étant trop riche en lignine et sève. La température d'extraction a été abaissée à 50°C et une première étape de purification est réalisée directement lors de l'extraction, selon la méthode de Müller et al., (2001), figure 13. Deux filtres sont d'abord introduits dans la cellule ASE de 100 mL, puis 5 g de gel de silice acidifié par de l'acide sulfurique, à nouveau 2 filtres et 10 g d'écorces environ. Des billes de verres sont ajoutées pour combler le vide avec à nouveau 2 filtres en papier. Après évaporation,



Figure 13 : Schéma de la cellule ASE pour les écorces.

l'échantillon est purifié au CombiFlash $\mathbb{R}$  une seconde fois avec du gel de silice (4 g), par élution de 25 mL de n-hexane. Le standard interne est ajouté au terme de la purification pour donner une concentration de 100 µg L<sup>-1</sup> dans l'extrait final.

#### 3.3. Analyse par GC-ECD

L'analyse par GC-ECD (chromatographie gazeuse munie d'un détecteur à capture d'électrons) a été d'abord optimisée pour la séparation des 22 PCBs et de 9 Polybromodiphényléthers (PBDEs). Cet appareil (TRACE GC, Thermo Fisher Scientific, Les Ulis, France). La source de <sup>63</sup>Ni radioactif, émetteur β, produit des électrons libres qui réagissent avec les composés chlorés, engendrant ainsi un courant. Les composés halogénés vont donc être fortement réactif vis à vis de ce type de détecteur. C'est pourquoi cette technique est utilisé pour les pesticides ou les PCBs. Le GC-ECD est muni de deux injecteurs et donc deux colonnes de différente polarité (apolaire et semi-polaire) : OPTIMA-5 (30 m\*0.25 mm\*0.25 μm thickness) (Macherey-Nagel (Hoerdt, France)) et Varian FactorFour VF-1701 pesticides FS (30 m\*0.25 mm\*0.25 μm thickness). La température de l'injecteur est de 250°C, la température du détecteur est de 350°C. L'injection se fait à l'aide d'un passeur automatique CombiPal®. Le programme de température du four est le suivant : 50°C (3 min), 15°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 200°C, 10 min à 200°C, 1°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 205°C, 3 min à 205°C, 1°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 210°C, 5min à 210°C, 2°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 240°C puis 100°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 280°C et un dernier plateau de 15 min à 280°C.

Dans cette étude, les calculs des concentrations en PCBs ont été faits à partir de l'intégration des chromatogrammes sur le canal n°2, correspondant à la colonne Varian. La colonne 1 est utilisée

comme outil de vérification pour confirmer la présence des composés étudiés sur la 2<sup>ème</sup> colonne, par la comparaison des temps de rétention des composés.

#### **3.4.** Validation de la méthode

Pour établir les différentes courbes d'étalonnage, les solutions étalons ont été traitées de la même manière que les échantillons. Chaque solution de la gamme (soit 6 solutions) a été utilisée pour doper la résine ou l'écorce d'arbres. Puis le protocole d'extraction et de purification établi pour les deux matrices a été suivi. Les droites d'étalonnage tiennent donc compte du rendement d'extraction, et de la fidélité intermédiaire de la méthode car chaque point de la gamme a été préparé (extrait et purifié) 5 fois à partir de la résine (ou écorce) dopée, et à des jours différents pour chaque concentration. En prenant en compte l'incertitude sur la droite d'étalonnage, on a donc une incertitude liée au rendement d'extraction et à la répétabilité de la méthode.

#### 3.4.1. Les résines XAD-2

La gamme d'étalonnage a été établie entre 1 et 50 µg L<sup>-1</sup>, avec quatre solution intermédiaires (2,5, 5, 10 et 20 µg L<sup>-1</sup>). L'incertitude est calculée pour chaque congénère, ainsi que la limite de détection et de quantification. Ces dernières grandeurs ont été calculées sur la moyenne de 7 blancs de procédure. Les paramètres de validation de la méthode sont fournis dans le tableau 3. Pour chaque composé sont donnés le temps de rétention ( $T_r$ ), le coefficient de régression linéaire R<sup>2</sup> et l'incertitude ( $\Delta C/C$ ) calculé à 2 $\sigma$ . La limite de détection (LD) est calculée comme étant trois fois le bruit de fond (Signal/Bruit = 3) et la limite de quantification (LQ) comme étant dix fois le bruit de fond (S/B = 10) (Schummer, 2010).

La méthode mise au point à partir de l'extraction et la purification des PCB sur les résines XAD-2 permet d'extraire les composés avec un bon rendement. Il s'avère d'ailleurs que l'étape de purification n'engendre peu ou pas de perte, c'est plutôt l'étape liée à l'évaporation qui est limitante. L'incertitude sur les méthodes ( $\Delta$ C/C) est entre 3% et 20% suivant les composés (tableau 3). Les incertitudes de la gamme d'échantillonnage prennent aussi en compte la reproductibilité interne et externe. Les composés PCB 28 et PCB 31 sont toujours co-élués avec cette méthode d'analyse. On trouve également les composés PCB 157 et PCB 180 co-élués, leur quantification sera faite simultanément.

HAPITRE	2 :	Ν	<b>l</b> ATÉRIELS	S ET	MÉTHC	DES
	HAPITRE	hapitre $2$ :	hapitre 2 : M	HAPITRE 2 : MATÉRIELS	hapitre 2 : Matériels et	hapitre 2 : Matériels et métho

Congénères	T <sub>r</sub> (min)	R <sup>2</sup>	ΔC/C	LD ng/capteur	LQ ng/capteur	Rendement procédure totale %
PCB 18	15.17	0.994	0.04	3.0	5.8	119
PCB 28+31	16.57	0.996	0.10	2.1	3.6	95
PCB 52	17.77	0.996	0.14	1.1	1.9	104
PCB 44	18.92	0.999	0.08	1.1	5.5	121
<b>PCB 70</b>	21.07	0.992	0.05	2.7	2.7	104
PCB 101	22.33	0.999	0.14	0.0	0.0	96
PCB 81	25.43	0.996	0.11	1.3	1.4	100
PCB 149	27.22	0.997	0.12	0.6	0.7	93
PCB 123	27.7	0.997	0.15	1.1	1.1	83
PCB 118	28.28	0.986	0.10	2.5	2.6	104
PCB 114	28.83	0.996	0.13	0.5	0.6	91
PCB 153	29.53	0.997	0.20	0.0	0.0	98
PCB 105	31.47	0.997	0.10	1.1	1.1	91
PCB 138	33.13	0.996	0.13	0.9	0.9	89
PCB 126	37.32	0.996	0.07	1.9	1.9	97
PCB 167	37.88	0.996	0.12	0.9	0.9	82
PCB 156	41.08	0.996	0.07	1.2	1.3	87
PCB 157+180	42.7	0.998	0.08	0.5	0.5	87
PCB 169	48.33	0.999	0.03	0.8	0.8	93
PCB 189	51.85	0.997	0.04	1.4	1.4	86

**Tableau 3 :** Paramètres de validation de la méthode d'extraction et de purification des PCBs de la résine

#### 3.4.2. Les écorces d'arbres

La gamme d'étalonnage a été établie entre 1  $\mu$ g L<sup>-1</sup> et 100  $\mu$ g L<sup>-1</sup> avec comme solutions intermédiaires : 5, 10, 20, 50  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. Les paramètres de validation de la méthode sont données dans le tableau 4. La méthode d'extraction et d'analyse mise au point avec les écorces est plus compliquée que pour les résines XAD-2. La fidélité intermédiaire des extractions des composés de l'écorce d'arbres est moins bonne que celle obtenue sur les résines. Ceci se voit directement sur le coefficient de régression R<sup>2</sup> inférieur à celui obtenu avec les résines. L'incertitude de la méthode est entre 3 et 67% suivant les congénères (67% pour le PCB 169), ce qui est comparable aux incertitudes signalés dans la littérature pour ce type de matrice (Wen et al., 2009). Finalement, les gammes de variations observées dans le panel d'échantillons seront significatives par rapport aux erreurs analytiques.

Congénères	T <sub>r</sub> (min)	R <sup>2</sup>	ΔC/C	LD ng/ échantillon	LQ ng/ échantillon	Rendement procédure totale %
PCB 18	15.12	0.95	0.03	3.4	11.4	57
PCB 28+31	16.5	0.96	0.20	1.2	3.9	56
<b>PCB 52</b>	17.7	0.97	0.05	0.4	1.4	60
<b>PCB 44</b>	18.83	0.96	0.09	3.9	13.0	58
<b>PCB 70</b>	21.2	0.97	0.09	0.9	3.1	55
PCB 101	22.22	0.94	0.12	0.0	0.0	61
<b>PCB 81</b>	25.77	0.95	0.14	0.8	2.7	60
PCB 149	27.07	0.94	0.14	0.4	1.4	61
PCB 123	27.55	0.94	0.22	0.5	1.7	57
PCB 118	28.08	0.94	0.19	0.8	2.7	66
<b>PCB 114</b>	28.93	0.94	0.27	0.7	2.2	61
PCB 153	29.37	0.94	0.30	1.0	3.2	63
PCB 105	31.68	0.95	0.22	0.8	2.8	62
PCB 138	33.28	0.95	0.20	0.5	1.6	63
PCB 126	35.6	0.96	0.20	1.0	3.4	66
PCB 167	37.08	0.95	0.35	0.3	1.2	62
PCB 156	40.97	0.95	0.31	0.9	3.1	61
PCB 157+180	42.08	0.95	0.51	0.4	1.4	64
PCB 169	47.85	0.96	0.67	0.3	0.9	69
PCB 189	51.85	0.96	0.28	0.4	1.5	67

Tableau 4 : Paramètres de validation	de la méthode d'extraction	n et de purification des PCBs de
	l'écorce	

### 4. Analyse des dioxines

Les analyses de dioxines ont été effectuées par le laboratoire Wessling Laboratorien GmbH Umweltanalytik (48341 Altenberge, Germany). Pour les échantillons d'écorces d'arbres, toute la procédure, de l'extraction à l'analyse, a été faite directement par ce laboratoire. Pour les concentrations en dioxines mesurées dans les capteurs passifs, les échantillons leur ont été fournis après extraction et purification, selon la méthode décrite dans le paragraphe 3.1 de ce chapitre. La méthode d'analyse des dioxines utilisée est la méthode US EPA 1613a, par HR-GC-MS (chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masse à haute résolution). Elle consiste à doper chaque composé par un étalon interne marqué au <sup>13</sup>C soit au moment de l'extraction pour les écorces, soit dans la solution contenant les composés déjà extrait pour les résines XAD-2.

#### 5. Analyse des éléments majeurs, traces et isotopes

Les concentrations en éléments traces et majeurs ont été mesurées par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Les rapports isotopiques en Sr, Nd et Pb ont été mesurés par MC-ICP-MS (Multicollection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) pour les poussières, tandis que pour les écorces, les mesures ont été faites au TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) (Sr) et par MC-ICP-MS (Nd, Pb).

#### 5.1. Minéralisation des échantillons

#### 5.1.1. Attaque acide sur plaque (poussières)

Les poussières collectées ont d'abord été récupérées dans environ 15 mL de  $HNO_3$  1M afin de transvaser le contenu des coupelles dans le savillex®, à l'aide d'une pipette. Après évaporation, l'attaque acide se fait avec 1 mL  $HNO_3$ +1 mL HF, à 70°C, puis1 mL  $HClO_4$  à 150°C. Le résidu obtenu est repris dans  $HNO_3$  0.5N. 20% de l'échantillon est utilisé pour les analyses des éléments majeurs et traces, le reste est destiné aux analyses isotopiques.

#### 5.1.2. Attaque acide par micro-onde (écorces d'arbres)

Les attaques acides sur plaque chauffante étant difficile pour les végétaux, un nouveau protocole utilisant le micro-onde ANTON PAAR MW300 a été mis en place pour cette étude. Le protocole choisi, d'après Sandroni (2003), dont le gradient de puissance est présenté en figure 14, se fait en une journée. Le protocole de lavage des liners choisi est le même que pour la vaisselle en teflon (savillex®) : une journée dans un bain d'eau régale puis une journée dans un bain d'HCl dilué à



**Figure 14 :** Gradient de puissance imposé au micro-onde pour le protocole d'attaque des végétaux, Sandroni, (2003).

20%, et 2 bains d'eau milli-Q successifs d'une journée chacun.

100 mg d'écorces ont été introduits dans les liners suivi de 5 mL HNO<sub>3</sub> bi-distillé. La réaction débute d'abord à froid durant une nuit, permettant une première attaque de la matière organique par l'acide nitrique. Avant l'attaque au micro-onde, 2 mL de HF Suprapur® sont ajoutés dans les liners. Afin d'améliorer les rendements d'extraction du Pb lors de la chimie séparative, une étape supplémentaire consiste à chauffer la solution, additionnée de HClO<sub>4</sub> (1 mL), sur une plaque chauffante à 150°C pendant une journée.

#### Rendements de la procédure d'attaque

L'efficacité de la mise en solution a été vérifiée à l'aide du lichen IAEA-336 et du standard interne (aiguille de pin) du laboratoire (LHyGeS) (tableau 5). La répétabilité est également évaluée sur chaque standard et est inférieure à 10%. Plusieurs séries de mesures ont été réalisées pour déterminer

le blanc de procédure. Les masses d'échantillons attaquées sont donc prises de manière à ce que le blanc contribue à moins de 1% de la masse de chaque élément.

Le blanc de chimie de l'attaque au micro-onde en Sr, Nd et Pb est de 1.4 ng, 0.03 ng et 0.8 ng respectivement. Or les échantillons attaqués contenaient au minimum 1000 ng de Sr, 20 ng de Nd et 600 de Pb (pour environ 100 mg d'échantillon). Entre 20% et la totalité de l'échantillon a été introduit pour la chimie séparative.

#### 5.2. Séparation chimique Sr-Nd-Pb

Le protocole de séparation des trois éléments Sr, Nd et Pb a été mis en place au laboratoire en combinant les chimies séparatives du Sr-Nd (Pin et Santos Zalduegui, 1997) et du Sr-Pb (Deniel et Pin, 2001). En raison de la faible quantité de poussière dont on dispose pour chaque échantillon, cette méthode permet une triple séparation des éléments Sr-Nd-Pb en évitant de subdiviser l'échantillon pour chaque séparation chimique. Ainsi, la totalité de l'échantillon est introduit en une seule fois. Ce protocole a été suivi pour les échantillons de poussières et d'écorces d'arbres. Les rendements d'extraction de chimie ont été évalués sur les écorces d'arbres à 95% pour le Sr et le Nd. L'attaque au HClO<sub>4</sub> a permis d'améliorer le rendement d'extraction de chimie de 25% à 70% pour le Pb.

Les blancs de procédures (attaque et séparation chimique) effectués à chaque série d'analyse de poussière sont inférieurs à 125 pg, 5 pg et 450 pg pour le Sr, Nd et Pb respectivement (n = 15). La contribution du blanc par rapport à la quantité minimale d'échantillon de poussières introduite est inférieure à 5‰ en Sr et Pb et 2‰ en Nd. Pour les écorces d'arbres, les blancs de chimies séparatives sont évalués à 100 pg, 8 pg et 1 ng en Sr, Nd et Pb respectivement, ce qui correspond à un blanc de procédure totale (attaque et séparation chimique) inférieur à 3‰ pour le Sr et le Pb et 0.5‰ pour le Nd par rapport à la plus petite quantité d'échantillons introduits. Afin d'avoir le meilleur blanc de procédure et d'éviter tout effet mémoire, chaque résine est préalablement lavée par les acides utilisés lors de la séparation chimique, et changée à chaque fois.

Les résines utilisées sont la Sr Spec (éther-couronne 1.0M 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 dans du 1-octanol) qui retient Sr et Pb, la TRU Spec (octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylphosphine oxide (CMPO) dissoute dans du tri-n-butyl phosphate (TBP)) qui permet de séparer les actinides et les lanthanides, et la Ln Spec (acide di(2-ethylhexyl) orthophosphorique (HDEHP)) qui permet de séparer les terres rares. Ce protocole de séparation des 3 éléments à été validé sur les standards NBS 981 et BCR-1.

	Ι	lichen IAEA-3	36	Standard interne (aiguille de pin)			Blanc de procédure
	Valeur certifié en ppm	Attaque micro-onde en ppm	Rendement (%)	Attaque classique en ppm	Attaque micro-onde en ppm	Rendement (%)	Masse (ng)
Al	680	645	95	140	130	93	197
V	1,47	1,44	98	/	0,11	/	/
Cr	1,06	1,00	94	0,35	0,30	86	5
Mn	63	65	103	1672	1772	106	2
Со	0,29	0,27	92	0,07	0,07	99	0,3
Ni	/	0,97	/	2,51	2,47	98	3
Cu	03,6	3,22	89	5,9	2,3	38	3
Zn	30,4	28	93	11	13	125	87
As	0,6	0,69	109	0,06	0,07	118	/
Rb	1,76	1,49	84	15	17	113	/
Sr	9,3	8,64	93	1,2	1,3	110	1,4
Y	/	0,37	/	0,021	0,016	73	0,04
Zr	/	1,34	/	0,105	0,146	139	0,9
Mo	/	0,00	/	/	0,000	/	/
Cd	0,117	0,08	70	0,026	0,029	111	0,06
Sn	/	0,13	/	0,283	0,367	130	14
Sb	0,073	0,03	41	0,074	0,066	89	0,2
Cs	0,110	0,10	88	0,040	0,049	123	/
Ba	6,4	6,33	99	1,972	2,116	107	2
La	0,66	0,49	75	0,060	0,034	57	0,043
Ce	1,28	1,03	81	0,091	0,054	59	0,106
Pr	/	0,12	/	0,010	0,006	61	0,010
Nd	0,6	0,45	75	0,035	0,021	61	0,031
Sm	0,106	0,09	85	0,006	0,004	64	0,007
Eu	0,023	0,02	86	0,002	0,001	56	0,005
Gd	/	0,09	/	0,007	0,004	57	0,015
Tb	0,014	0,01	85	0,001	/	/	0,004
Dy	/	0,07	/	0,004	0,003	75	0,008
Ho	/	0,01	/	0,001	0,001	76	0,002
Er	/	0,04	/	0,002	0,002	84	0,008
Tm	/	0,01	/	0,001	0,000	85	0,008
Yb	0,037	0,03	93	0,002	0,002	86	0,003
Lu	0,0066	0,01	81	0,001	0,000	90	0,008
Pb	4,9	4,49	92	0,296	0,403	136	0,8
Th	0,14	0,12	87	0,010	0,009	89	/
U	/	0,05	/	0,004	/	/	/

<b>Tableau 5 :</b> Rendement de l'attaque au micro-oi
---

# 5.3. Analyse par spectrométrie de masse

#### 5.3.1. MC-ICP-MS

Les rapports isotopiques en Sr, Nd et Pb ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse à couplage plasma induit multi-collection MC-ICP-MS Netpune (Thermo Scientific) équipé de 9 cages de Faraday. L'introduction de l'échantillon se fait à l'aide du système de désolvatation Apex (CPI international). Ce système d'introduction a permis d'acquérir des données isotopiques bien que les

concentrations des échantillons en Sr, Nd et Pb, en particulier dans les poussières, soient très faibles. En effet, les sensibilités sont de l'ordre de : 150V/ppm pour le Sr, 300V/ppm pour le Nd et 170V/ppm pour le Pb. Les paramètres du MC-ICP-MS (position de la torche, débit des gaz, système optique) sont réglés à chaque séance pour optimiser l'intensité du signal.

L'utilisation du plasma engendre un biais de masse lorsque les ions passent dans l'interface. Les isotopes les plus légers dévient à la périphérie du faisceau d'ions par rapport aux isotopes lourds. Ce phénomène est fortement marqué pour les atomes de faible numéro atomique. Plusieurs systèmes de correction permettent de corriger ce biais : par la correction interne (utilisé lorsqu'un rapport non radiogénique est disponible) ou par l'ajout d'un standard (correction externe) ou encore par la méthode du «simple standard bracketing» (passage avant et après l'échantillon d'un standard). Il est nécessaire de corriger ce biais de masse par des lois de types puissance ou exponentielle (équation 3) (Longerich et al., 1987). Le rapport " vrai "est calculé à partir du rapport isotopique mesuré, du rapport des masses m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> et du coefficient de discrimination  $\beta$ .

$$R_{vrai} = R_{mes} * \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\beta}$$

Equation 3 : Loi de type exponentielle pour la correction du biais de masse (Longerich et al., 1987)

#### Système de correction

<u>Sr</u> : Le biais de masse est corrigé en utilisant le rapport <sup>86</sup>Sr/<sup>88</sup>Sr (= 0.1194) comme standard interne, qui est constant dans la nature. Les éventuelles interférences isobariques sur le <sup>86</sup>Sr et le <sup>87</sup>Sr par le <sup>86</sup>Kr et le <sup>87</sup>Rb respectivement sont corrigées par le signal en <sup>83</sup>Kr et <sup>85</sup>Rb. Le rapport <sup>83</sup>Kr/<sup>86</sup>Kr (= 0.664740) est constant et permet de calculer le signal en <sup>86</sup>Kr. Le rapport isotopique <sup>85</sup>Rb/<sup>87</sup>Rb (= 2.592310) est utilisé pour calculer le signal en <sup>87</sup>Rb.

<u>Nd</u> : La correction du biais de masse se fait dans ce cas en interne, en utilisant le rapport isotopique <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.7219, rapport non radiogénique, à partir de la loi exponentielle. Une correction sur le Nd (isotopes 144, 148 et 150) est également faite par rapport au Sm même si la chimie séparative permet de ne pas en retrouver dans la fraction de Nd en utilisant les rapports suivants : <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Sm (= 4.882736), <sup>147</sup>Sm/<sup>148</sup>Sm (= 1.333630) et <sup>147</sup>Sm/<sup>150</sup>Sm (= 2.031165).

**Pb** : Le biais de masse sur le rapport isotopique du plomb est calculé en ajoutant le thallium (Tl) comme standard interne (10 ppb), afin de mesurer le rapport <sup>203</sup>Tl/<sup>205</sup>Tl (= 0.418918353) et d'extraire ensuite le fractionnement de masse  $\beta$ . Au vu des différences de rapports isotopiques mesurés dans

cette étude, l'approximation  $\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$  est suffisante pour les incertitudes recherchées. Une correction du signal en <sup>204</sup>Pb est également faite dans l'éventualité de la présence de <sup>204</sup>Hg en utilisant le rapport isotopique <sup>204</sup>Hg/<sup>202</sup>Hg (= 0.230074).

#### 5.3.2. TIMS

Les analyses isotopiques du Sr des échantillons d'écorces d'arbres ont été réalisées par un TIMS Triton (Thermo Fisher). L'échantillon est déposé sur un filament en rhénium (Re) (pureté 99.995%) préalablement dégazé et oxydé par du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le standard de référence NBS 987 est analysé plusieurs fois par série, la moyenne de ces rapports étant de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0.710250 ± 8 (2 $\sigma$ , n = 19) (figure15).

#### 5.3.3. Contrôle des standards de références

A chaque session analytique, les standards de références sont analysés (figure 15). Les solutions de références utilisées au laboratoire sont : Pb NIST SRM 981, Sr NIST SRM 987 et Nd de la solution Merck. Au MC-ICP-MS, le rapport isotopique en Nd mesuré sur la solution Merck est de 0,51172  $\pm$  2 (2 $\sigma$ , n = 29). Pour le plomb, les valeurs mesurées pendant les différentes sessions analytiques sont de <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb = 2,1661  $\pm$  4 (2 $\sigma$ , n = 12) et <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb = 1,0935  $\pm$  1 (2 $\sigma$ , n = 12) (MC-ICP-MS). La valeur du rapport isotopique en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr est de 0,71027  $\pm$  6 (2 $\sigma$ , n = 9) (MC-ICP-MS).



Figure 15 : Contrôles des standards de références au MC-ICP-MS pour le Pb et Nd, et au MC-ICP-MS et TIMS pour le Sr.

#### 6. Références

Agrell, C., ter Schure, A.F.H., Sveder, J., Bokenstrand, A., Larsson, P., Zegers, B., 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) at a solid waste incineration plant I: Atmospheric concentrations. Atmospheric Environment 38, 5139–5148.

Catinon, M., Ayrault, S., Daudin, L., Sevin, L., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2008. Atmospheric inorganic contaminants and their distribution inside stem tissues of Fraxinus excelsior L. Atmospheric Environment 42, 1223-1238.

Cetin, B., Odabasi, M., 2007. Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. Environmental Science and Technology 41, 4986-4992.

Deniel, C., Pin, C., 2001. Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. Analytica Chimica Acta 426, 95-103.

Dietze, V., Fricker, M., Goltzsche, M., Schultz, E., 2006. Air quality measurement in German health resorts - Part 1: Methodology and verification. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft 66, 45-53.

Dobson, R., Scheyer, A., Rizet, A.-L., Mirabel, P., Millet, M., 2006. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. Analytical and Bioanalytical Chemistry 386, 1781-1789.

Hofmann, F., Wosniok, W., Siemers, U., Giesemann, A., Duve, M., Bracke, G., 2001. Luftgüte-Rindenmonitoring mit Immissions-Fingerprinting - Ein neues Probenahmegerät und Verfahren zum Biomonitoring von Luftschadstoffen für akkumulierbare Substanzen mit der Möglichkeit des Fingerprintings von Immissionsquellen. ECOMED.

Longerich, H.P., Fryer, B.J., Strong, D.F., 1987. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 42, 39-48.

Müller, A., Björklund, E., Von Holst, C., 2001. On-line clean-up of pressurized liquid extracts for the determination of polychlorinated biphenyls in feedingstuffs and food matrices using gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 925, 197-205.

Pin, C., Santos Zalduegui, J.F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium

and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. Analytica Chimica Acta 339, 79-89.

Sandroni, V., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. Talanta 60, 715-723.

Schleicher, N., Kramar, U., Norra, S., Dietze, V., Kaminski, U., Cen, K., Yu, Y., 2010. μ-scale variations of elemental composition in individual atmospheric particles by means of synchrotron radiation based μ-XRF analysis, dans: AIP Conference Proceedings. p. 172-180.

Schummer, C., 2010, Evaluation de l'intérêt de l'échantillonnage passif d'air et des analyses de cheveux dans le biomonitoring de l'exposition humaine aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et aux pesticides. Thèse de l'Université de Strasbourg, France.

Senhou, A., Chouak, A., Cherkaoui, R., Moutia, Z., Lferde, M., Elyahyaoui, A., El Khoukhi, T., Bounakhla, M., Embarche, K., Gaudry, A., 2002. Sensitivity of biomonitors and local variations of element concentrations in air pollution biomonitoring. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 254, 343-349.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Xiao, H., 2006. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. Environmental Pollution 144, 434-444.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews of Geophysics 33, 241-265.

VDI 2119, Messen von Immissionen - Passive Probenahme mit einem Grobstaubsammler zur Charakterisierung von Einzelpartikeln und Berechnung der größenfraktionierten Massenkonzentration ICS: 13.040.01, Berlin: Beuth Verlag 2011, (in press).

Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 37, 1352-1359.

Wen, S., Yang, F., Li, J.G., Gong, Y., Zhang, X.L., Hui, Y., Wu, Y.N., Zhao, Y.F., Xu, Y., 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area. Chemosphere 74, 981-987.

# Chapitre 3

Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence

Ce premier chapitre présenté sous forme d'article publié dans le journal Chemosphere, est consacré aux polluants (dioxines, PCB et métaux) dans les écorces d'arbres. Le biomonitoring est utilisé pour caractériser la pollution passée de la zone d'étude. Les écorces prélevées au sein de la zone industrielle, en milieu urbain et rural vont permettre d'établir un premier état des lieux de la contamination organique et inorganique.

L'étude débute par la présentation des résultats (PCDD/Fs et PCBs) obtenus pour la zone portuaire. Les échantillons sont classés en différents groupes établis selon les niveaux de concentration de PCB ce qui permet d'identifier différents types de sources d'émissions. Ces résultats sont comparés aux concentrations de quelques métaux toxiques afin de mettre en évidence une éventuelle connivence des deux types de pollution (l'analyse complète des métaux est décrite dans le chapitre 4). Alors que la suspicion est généralement portée sur les industries installées dans la zone portuaire (SP, CWI, DWI), les analyses des échantillons de cette zone vont pouvoir confirmer ou infirmer cette idée. Les villes de Kehl et de Strasbourg, dont la proximité avec la zone portuaire les rend vulnérables aux émissions vont être particulièrement échantillonnés afin de déterminer les contaminations dans les endroits habités ou fréquentés par la population (jardin public, parc, forêt, zone d'habitation). Plusieurs types de forêts ont été également étudiées, selon qu'elles soient proches de la zone portuaire ou situé le long du Rhin ou à proximité des autoroutes. La forêt d'Aubure, situé dans les Vosges a permis de définir le fond géochimique en milieu naturel, car éloignée de toute contamination anthropique.

Même si les mécanismes d'absorption des contaminants sont différents suivant la phase de transport des polluants (particulaire / gazeuse), cette étude combinant les polluants organiques et inorganiques est intéressante pour comprendre si les deux types de pollution peuvent aller de paires ou non. Le bio-monitoring sur les écorces d'arbres apporte avant tout des informations qualitatives, mais couplé aux données historiques ou géographiques, il est possible d'identifier des sources d'émissions de polluants. Les résultats trouvés sont l'héritage de l'activité anthropique passé.



Chemosphere (2011) 85, 195-202



# Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence

# Florence Guéguen<sup>1,2</sup>, Peter Stille<sup>1,2</sup> \*, Maurice Millet<sup>1</sup>

1 Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère – Laboratoire Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse – (Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515 CNRS ),1, rue Blessig – 67084 Strasbourg cedex – France – E-mail: mmillet@ illite.u-strasbg.fr

2 Laboratoire D'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) – (Université de Strasbourg, EOST, UMR 7517 CNRS) – 1, rue Blessig – 67084 Strasbourg cedex – France

#### Abstract

Tree barks were used as biomonitors to evaluate past atmospheric pollution within and around the industrial zones of Strasbourg (France) and Kehl (Germany) in the Rhine Valley. The here estimated residence time for trace metals, PCB's and PCDD/Fs in tree bark is >10 years. Thus, all pollution observed by tree bark biomonitoring can be older than 10 years. The PCB baseline concentration (sum of seven PCB indicators ( $\Sigma_7 PCB_{ind}$ )) determined on tree barks from a remote area in the Vosges mountains is 4 ng g<sup>-1</sup> and corresponds to 0.36.10<sup>-3</sup> ng toxic equivalent (TEQ) g<sup>-1</sup> for the dioxin-like PCBs (DL-PCBs). The northern Rhine harbour suffered especially from steel plant, waste incinerator and thermal power plant emissions. The polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran (PCDD/ Fs) concentrations analyzed in tree barks from this industrial area range between 392 and 1420 ng kg<sup>-1</sup> dry-weight (dw) corresponding to 3.9 ng TEQ<sub>PCDD/Fs</sub> kg<sup>-1</sup> to 17.8 ng TEQ<sub>PCDD/Fs</sub> kg<sup>-1</sup>, respectively. Highest PCDD/F values of 7.2 ng TEQ kg<sup>-1</sup> to 17.8 ng TEQ kg<sup>-1</sup> have been observed close to and at a distance of < 2km southwest of the chemical waste incinerator. However, very close to this incinerator lowest TEQ dioxin-like PCB (TEQ<sub>DI-PCB</sub>) values of 0.006 ng TEQ g<sup>-1</sup> have been found. On the other hand close to and southwest and northeast of the steel plant the values are comparatively higher and range between 0.011 ng TEQ g<sup>-1</sup> and 0.026 ng TEQ g<sup>-1</sup>. However, even stronger  $\Sigma_7$  PCB<sub>ind</sub> enrichments have been observed at a few places in the city center of Kehl, where  $\Sigma_{DL-PCB}$  values of up to 0.11 ng TEQ g<sup>-1</sup> have been detected. These enrichments, however, are the result of ancient

<sup>\*</sup>Corresponding author:

Tel.: +33 368850434; Fax: +33 368850402

E-mail address: pstille@illite.u-strasbg.fr (P. Stille)

pollutions since recent long-term measurements at the same sites indicate that the atmospheric PCB concentrations are close to baseline. Emissions from an old landfill of waste and/or great fires might have been the reasons of these PCB enrichments. Other urban environments of the cities of Kehl and Strasbourg show significantly lower  $\Sigma_7 PCB_{ind}$  concentrations. They suffer especially from road and river traffic and have typically  $\Sigma_7 PCB_{ind}$  concentrations ranging from 11 ng g<sup>-1</sup> to 29 ng g<sup>-1</sup>. The PCB concentration of 29 ng g<sup>-1</sup> has been found in tree bark close to the railway station of Strasbourg. Nevertheless, the corresponding TEQ<sub>DL-PCB</sub> are low and range between 0.2.10<sup>-3</sup> ng TEQ g<sup>-1</sup> and 7.10<sup>-3</sup> ng TEQ g<sup>-1</sup>. Samples collected near road traffic are enriched in Fe, Sb, Sn and Pb. Cd enrichments were found close to almost all types of industries. Rural environments not far from industrial sites suffered from organic and inorganic pollution. In this case, TEQ<sub>DL-PCB</sub> values may reach up to 58.10<sup>-3</sup> ng TEQ g<sup>-1</sup> and the corresponding V, Cr, Co, Ni, and Cd concentrations are comparatively high.

Keywords: tree barks, biomonitoring, PCBs, PCDD/Fs, trace metals, atmospheric pollution.

#### 1. Introduction

Pollutants emitted to the atmosphere are deposited after a certain time to soil (Li et al., 2010; Salihoglu et al., 2011), sediment (Frignani et al., 2005; Castro-Jiménez et al., 2008) water (Bremle and Larsson, 1997) and vegetation (Meharg et al., 1998; Müller et al., 2001; Nizzetto et al., 2008).

Among these pollutants, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) are a significant class of semi volatile organic pollutants (SOCs) intensively used and produced during about 45 years since 1930 (Hermanson and Johnson, 2007). Indeed, due to their thermal and chemical stability and their electrical isolation properties, they were widely used for transformers, dielectric fluids, capacitors, printing ink. However, they induce adverse environmental problems in relation to their toxicity due to the presence of chlorine atoms (Weber et al., 2008). Their environmental life time is long favouring their transport over long distances. Their capability of bioaccumulation through the food chain and their mutagenic/ carcinogenic human health effects make them especially harmful. Because of these properties, they were banned in Europe and the USA in the 1970s (Erickson, 1997; Manodori et al., 2006). After their banning, PCB residues still constitute important environmental reservoirs; they are even found in the Arctic (Stern et al., 1997), indicating long-distance transport from industrialised countries.

Due to their persistence, PCBs together with Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) have been included in the list of Persistent Organic Pollutants (POPs) present in the atmosphere which have to be reduced or banned (Stockholm Convention; SC 2001; www.pops.int).

Actually, PCBs are emitted to the atmosphere through air-water/soil exchange, vaporization from waste disposal areas, sludge dewatering beds, electronic devices containing PCBs and incineration of PCB containing materials (Biterna and Voutsa, 2005). But also residential firewood combustion allows PCB and PCDD/F emissions (Hedman et al., 2006). Therefore, PCB concentrations are generally higher in urban than in rural areas (Cindoruk and Tasdemir, 2007). Wagrowski and Hites (2000) and Weber et al. (2008) give overviews of PCDD/F and PCB contaminations in the world.

In the present study we focused our research on the impact of industrial and traffic emissions on the urban environment of the cities of Strasbourg and Kehl (around 300 000 and 35 000 inhabitants, respectively) with a big suburban area of 700 000 inhabitants (Figure 1). They are situated close to the Rhine River and the important industrial harbours to the south and north of the cities. Main industries are a steel production plant (SP), chemical (CWI) and domestic waste incinerators (DWI), thermal power plant (TPP), bio-mass heating power station (BHPS), paper producer (PP) and petrol harbour (PH). The question as to how far PCB and PCDD/F enrichments in the environment are

correlated with those of trace metals was of special interest. Recent studies have shown that specific trace element enrichments and trace element concentration ratios can be powerful tools to distinguish between different pollutant sources. For example, refinery shows typically high La/V ratios (Moreno et al., 2008). Pb was an important traffic marker in the past. Since this element has been banned in Europe ten years ago, other trace metals were used to substitute it and to keep combustion efficiency. Thus, additional metallic enrichments like those of Sb, Sn can be observed close to traffic burden roads (Sternbeck et al., 2002). A recent study in the Strasbourg-Kehl area described specific rare earth element fractionations close to the steel plant with important and steel plant –like La and Nd enrichments in tree bark (Lahd Geagea et al., 2007). Similarly organic homologues determined in tree barks have been used to identify pollution sources like steel plants or waste incinerators which have particular homologue patterns if the sample has been collected close to the source (Wagrowski and Hites, 2000).

Usually, the air pollution is monitored by active samplers (Mandalakis and Stephanou, 2007; Widory et al., 2010; Yeo et al., 2003). Another way to assess air pollution effects including the accumulation of contaminants in living organisms is to use biomonitors such as mosses or lichens (Lahd Geagea et al., 2007, 2008a,b; de Souza Pereira et al., 2007a,b; Hissler et al., 2008) or pine needles (Kylin et al., 1994). Recent studies have shown that tree bark biomonitoring is efficient to evaluate past organic (Clarkson et al., 2002; Hermanson and Hites, 1990; Hermanson and Johnson, 2007; Wen et al., 2009) and inorganic pollutions (Senhou et al., 2002; Lahd Geagea et al., 2007; Lahd Geagea et al., 2008a,b; Stille et al., unpublished results).

In first studies on PCB pollution tree barks are suggested to behave such as a lipophilic absorbent of organic compounds (Meredith and Hites, 1987). Only recently, it has been demonstrated that tree barks record the atmospheric vapor phase with a very good correlation in PCB, polybrominated diphenyl ether (PBDE) and pesticides (Salamova and Hites, 2010).

The aim of this study was to perform an air quality assessment through tree bark monitoring around important local sources of pollution situated close to the urban area and to rural site. This study tries to identify the influence of industries and human activities on the pollution level and to discriminate between the various industrial emissions in the field.

#### 2. Materials and methods

#### 2.1. Sampling site and method

Tree bark samples have been collected during the years 2008 to 2010 in urban and suburban areas of Strasbourg (France) and Kehl (Germany) (Figure 1) (map reference: "European Union SOeS,
Corine Land Cover, 2006). Tree barks have especially sampled in the northern harbour close to the important industrial sources and in the city of Kehl, which is neighbouring the industrial zone. For comparison other samples have been taken in the traffic burden city of Strasbourg, in the rural and agricultural regions around the cities and in the forested environment of the Vosges mountains. Tree bark aliquots have been previously analysed for Pb, Sr and Nd isotope ratios, which allowed to identify different plume paths of industrial and traffic emissions in the urban and industrial environments (Stille et al., unpublished results).

Most bark samples were taken from *Tili*, one from *Fagus sylvatica* (sample #74). We only collected barks from trunks with a diameter of 30 to 50cm in order to have the same integration time of pollution. One tree bark sample (#65) has been taken in the Vosges Mountains (Aubure, Strengbach catchment), from an about hundred years old *Pinus* tree, in order to evaluate the baseline composition in the remote and forested environment. It was the oldest tree sampled in the study. 5 to 30 g of tree barks were collected with a patented drill machine as described previously (Lahd Geagea et al., 2007). It allowed to obtain regular and representative bark samples of 1mm thickness corresponding to about 2 to 8 years exposure (Hofmann et al., 2001). Bark samples were collected all around the trunk, avoiding the lichens if they were present, at about 150-200 cm above ground. By this way, no wind direction was favored. At this height it is possible to analyse rather constant trace metal concentrations (Senhou et al., 2002). Trees, most exposed possible to industrial and traffic emission plumes, have been choosen for sampling. Each sample corresponds to up to about half a dozen of trees.

#### 2.2. Extraction and purification of organic pollutants from tree barks

Extraction was performed with an Accelerated Solvent Extraction (ASE®, Dionex) with hexane (oven: 50°C, 3 cycles, static time: 5 min, flush 60%, purge time: 150s). A first purification step was done directly in the extraction cell with 5 g of acidic silica gel. After evaporation, a second purification step followed with a 4 g silica gel cartridge on a CombiFlash® and elution with 25 mL of n-hexane. In the final extract, octachloronaphtalene has been added as internal standard.

#### 2.3. PCB and PCDD/F determinations

PCB concentrations were determined by gas-chromatography with electron capture detectors (GC-ECD) (TRACE GC, Thermo Fisher Scientific, Les Ulis, France). It is equipped with 2 split/ splitless injectors and 2 electron capture detectors. Temperature of injectors and detectors were 250°C and 350°C, respectively. Hydrogen (1 mL min<sup>-1</sup>) and 5% Ar/CH4 (30 mL min<sup>-1</sup>) were used as carrier and make-up gas, respectively. All gas flow rates were electronically controlled. Injections were automatic by using a combi-Pal® system.



**Figure 1:** Map showing sampling sites of tree barks (circles) and industrial sites (triangles). **CWI:** chemical waste incinerator, **DWI:** domestic waste incinerator, **TPP:** thermal power plant, **SP:** steel plant, **BHPS:** bio-mass heating power station, **OR**: oil refinery, **PP:** paper producer

Separation of 22 PCBs (18, 28, 31, 44, 52, 70, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 149, 153, 156, 157, 180, 167, 169, 189) was performed by using an OPTIMA-5 (30m\*0.25 mm\*0.25 µm thickness) capillary columns provided from Macherey-Nagel (Hoerdt, France) and Varian FactorFour VF-1701 pesticides FS (30m\*0.25mm\*0.25µm thickness)). The operating conditions were as follows: oven temperature program 50°C (3 min), 15°C/min to 200°C, 10 min at 200°C, 1°C/min at 205°C, 3 min at 205°C, 1°C/min at 210°C, 5 min at 210°C, 2°C/min to 240°C, 10°C/min to 280°C, 10 min at 280°C. Separation of PCBs was achieved after 70 min.

For calibration a tree bark sample has first been cleaned until all PCBs have been extracted. This has been checked by the absence of the PCB signal. In order to cover the expected calibration range of concentrations in tree bark, six standard mixtures with different concentration ranges have been produced and analyzed. This procedure has been repeated 5 times in order to determine the reproducibility. Quality assurance/quality control (QA/QC) has also been checked: recoveries ranged between 50% and 130% for the 22 components which is accepted by the US EPA 1668a norm. Limit of detection and quantification (LQ) were calculated for each congener on washed tree bark sample with a signal to noise ratio of 3:1 and 10:1 (corresponding to a LQ in the range of 1-4 ng per bark sample by congeners).

PCB concentrations are given in sum of indicators ( $\Sigma_7 PCB_{ind}$ ) corresponding to 28+31 (because they were co-eluted), 52, 101, 138, 153, 180. The toxicity equivalent (TEQ) is calculated for the dioxin-like PCB ( $\Sigma_{DL-PCB}$ ): 81, 105, 114, 118, 123, 126, 167, 169, 189. Especially the congener 126 has low concentrations in tree barks ranging between 0.1 ng g<sup>-1</sup> and 0.8 ng g<sup>-1</sup>. Therefore, only for samples #51, #52, #53, #54, #55 and #59 (Table 1) the dioxin-like PCB 126 has been measured. For all other samples the WHO-TEQ<sub>DL PCB</sub> concentration value might be largely underestimated because the factor of toxicity equivalent (TEF) is high (0.1) compared to the other dioxine-like PCBs.

PCB and PCDD/F samples #40, #42, #43, #44 and #49 from the industrial harbour have been analyzed by Wessling Laboratorien GmbH Umweltanalytik (48341 Altenberge, Germany) by isotope dilution HRGC/HRMS, following the EPA 1613 method.

Duplicata were analyzed with a reproducibility superior to 80% (as shown in Table 1 samples #82 and #82-1). An inter-comparison of the here produced data with Wessling GmbH revealed good recoveries for 8 components (dioxin-like). They analysed also the dioxin-like PCB 77.

#### 2.4. Extraction and analysis of trace metals in tree barks

Barks were digested with an Anton Paar Multiwave microwave 3000. About 100 mg of bark was digested with 6 mL of sub-boiled HNO<sub>3</sub> and 2 mL HF (Suprapur). Setting method is: 2 min at

250 W, 250 W to 400 W by 2 min, 400 W to 650 W in 4 min, and 650 W for 30 min. After this first step, digestion was carried out with 1 mL of perchloric acid (11.7M). This method was certified with the lichen standard IAEA-336, and a home standard and yield a recovery higher than 80%. Elemental concentration of major and trace elements were measured by ICP-AES and ICP-MS (Thermo X series). Concentration uncertainties were <5% (Steinmann and Stille, 1997).

#### 3. Results and discussion

#### **3.1.** Type of accumulation

The interpretation of the results is only possible if the residence times of organic and inorganic compounds in tree bark are known. Bark accumulates pollutants by different mechanisms. Integration of particulate matter (PM) has been discussed previously and a residence time of up to eight years has been proposed by (Hofmann et al., 2001); Catinon et al. (2009) estimate a residence time for trace metals of only several months in function of rain leaching frequency. Indeed, these authors discuss the possibility of partial element leaching. Pb isotope studies help to clearly answer this question. Pb isotopic ratios of PM from Strasbourg collected in 1995 (Monna et al., 1997) and 2005/2006 (Lahd Geagea et al., 2008b) show significantly different Pb isotopic composition, whereas tree barks show intermediate isotopic ratios between leaded gasolines and actual industrial emissions (Grobéty et al., 2010). Therefore, the tree barks integrated atmospheric lead of the period between 1995-2006 and, consequently, a residence time of at least 10 years can be assumed for trace metals in tree bark. Organic pollutants are especially present in the vapor phase, with a gas/particle ratio of 90/10 for PCB (Chen et al., 1996). Until recently, chemical integration of PCB's in tree bark was not demonstrated but strongly supposed. Indeed Salamova and Hites (2010) defined the bark as a passive sampler by comparison of air vapor phase/bark only. Other studies have been performed close to a former production site in the USA, with young trees and older trees going back to the manufacturer working time (Hermanson and Johnson, 2007). They conclude that the integration time might enclose the whole life of the tree since the PCB congener concentration distribution of the older trees was different from that of the younger trees.

#### 3.2. PCDD/Fs

Dioxins and furans were analyzed on samples collected in the industrial harbour area (spring 2008). For the dioxin congeners an enrichment in heavy compounds is observable (supporting info: Table 1): the OCDD concentration contributes to about 67-80 % of the dioxin fraction. The concentration trend is as follows: OCDD>1234678-HpCDD>1234678-HpCDF>2378-TCDF>OCDF. The equivalent toxicity calculated with WHO-TEF 2005 (Van den Berg, 2006) varies between 3.9-17.7 ng TEQ kg<sup>-1</sup> dry-weight (dw). The high concentration level of OCDD congeners in all samples does

however not contribute to WHO-TEQ toxicity (<0.5%). The congeners which contribute significantly are 12378-PeCDD and 23478-PeCDF (about 50%).

Homologue profiles have been used (Hites, 1990; Wagrowski and Hites, 2000) to characterize bark from close or from more distant sites to industrial sources. Dioxin homologues determined in this study on tree barks from the industrial zone indicate that different concentration profiles occur (Figure 2) which might be related to different sources. In the northern harbors of Strasbourg and Kehl different plants are installed which are able to emit PCDD/Fs. The range of PCDD/F homologues concentrations varies from 392 to 1420 ng kg<sup>-1</sup> dry-weight (in #49 and #42, respectively). On each site, the same PCDF concentration profile was observed as shown in figure 2: F4>F5>F6>F7 (F4, F5, F6, F7 and F8 for tetra-, penta-, hexa-, hepta and octachlorodioxins respectively). This is not the case for the PCDD homologues (D4, D5, D6, D7 and D8 for tetra-, penta-, hexa-, hepta and octachlorofurans respectively). At the site "#40", located near the chemical waste incinerator (Figure 1), the concentrations of dioxins decrease with increasing degree of chlorination: D4 211 ng kg<sup>-1</sup> and D7 45.2 ng kg<sup>-1</sup>. Sample #49 presents the same pattern: D4>D5>D6>D7. A different profile was observed at the 42-43-44 sites where concentrations of homologues are as follows: D5~D7>D6>D4. Usually, furan homologues are more present than dioxin homologues. In this study, this observation was confirmed for tetra and penta degree of chlorination only.



**Figure 2:** Concentrations of PCDD/F homologues in tree bark (ng.kg-1) collected in the industrial harbor. D and F are for Dioxins and Furans respectively, the number indicates the number of chlorines.

Sample #40 collected 100 m from a CWI is highly enriched in D4 (11.4 ng  $\text{TEQ}_{\text{PCDD/Fs}}$  kg<sup>-1</sup>). Samples #43 and #49 situated 800 m SE and NE from the steel plant have, however, much lower PCDD/Fs (3.9 respectively 4.6 ng  $\text{TEQ}_{\text{PCDD/Fs}}$  kg<sup>-1</sup>). Highest PCDD/F and PCB concentrations have been found at sites #42 and #44 situated about 2000m SE from steel plant and CWI. Steel plants and domestic waste incinerators are considered to be important PCDD/F producers (Wang et al., 2003).

#### **3.3. PCBs**

PCB concentrations of tree bark from industrial, urban and rural areas were determined and are presented in Table 1. Different groups can be distinguished depending on the sum of PCBs. Lowest  $\Sigma_7 PCB_{ind}$ concentrations of  $7 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$  were found in a rural area (sample #84), in forest (samples #65, #68, #74) and park-like environments of the city of Strasbourg and Kehl (samples #71, #78, #79, #51). A second group could be detected for samples with  $\Sigma_7 PCB_{ind}$  concentrations ranging between 10-25 ng g<sup>-1</sup>. These samples were collected close to the Rhine River (#53: 17±5 ng g<sup>-1</sup>, #54: 16±5 ng g<sup>-1</sup>, #77: 12±2 ng g<sup>-1</sup>and #83:  $21\pm5$  ng g<sup>-1</sup> respectively). The third group is represented by samples collected near a freeway, with concentrations ranging between 29±7 ng g<sup>-1</sup> (#80) and 37±11 ng g<sup>-1</sup>

Sample number		$\frac{\Sigma_7 PCB_{ind}}{(ng g^{-1})}$	WHO-TEQ <sub>DL PCBs</sub> (ng g <sup>-1</sup> )
51	Urban	7±1	(45±9)×10 <sup>-3</sup>
52	Urban	62±16	(86±17)×10 <sup>-3</sup>
53	Urban	17±5	(52±10)×10-3
54	Harbor	16±5	(71±18)×10 <sup>-3</sup>
55	Rural	14±4	(58±16)×10-3
56	Harbor	37±11	(8±5)×10 <sup>-3</sup>
57	Urban (park)	12±2	(1.3±0.2)×10 <sup>-3</sup>
59	Urban	134±35	(110±22)×10 <sup>-3</sup>
65	Rural (forest)	$4\pm1$	(0.36±0.06)×10 <sup>-3</sup>
68	Rural (forest)	6±1	(4±2)×10 <sup>-3</sup>
71	Urban	6±2	(0.28±0.05)×10 <sup>-3</sup>
72	Rural (forest)	11±3	(7±4)×10 <sup>-3</sup>
73	Rural	9±2	(0.8±0.1)×10 <sup>-3</sup>
74	Urban (forest)	8±2	(21±13)×10 <sup>-3</sup>
77	Rural	12±2	(0.9±0.1)×10 <sup>-3</sup>
78	Urban	7±1	(0.09±0.02)×10 <sup>-3</sup>
79	Urban	6±1	(0.15±0.04)×10 <sup>-3</sup>
80	Urban	29±7	(0.20±0.04)×10 <sup>-3</sup>
81	Urban	8±2	(0.11±0.02)×10 <sup>-3</sup>
82	Urban	128±34	(8±5)×10 <sup>-3</sup>
82-1	Urban	140±36	(1.3±0.3)×10 <sup>-3</sup>
83	Rural	21±5	(0.15±0.03)×10 <sup>-3</sup>
84	Rural	7±2	(0.24±0.05)×10 <sup>-3</sup>

**Table 1:** PCB concentrations in tree bark in ng g<sup>-1</sup>, analyzed by GC-2ECD.

(#56). Finally, samples #52-#59-#82 from the city of Kehl constitute the fourth group: these samples are highly contaminated and show concentrations of  $62 \pm 16$  ng g<sup>-1</sup>,  $134 \pm 35$  ng g<sup>-1</sup> and  $128 \pm 34$  ng g<sup>-1</sup>, respectively. Each sample was analyzed by GC-MS-SIM to check the absence of interferences and confirm the high PCB level. Sample #82 was collected at a distance of only 100 m from the site where sample #52 has been taken one year before and analyzed by a private lab for dioxin-like congeners; a duplicate has also been analyzed in the Strasbourg laboratory. Duplicate analysis of sample #82 and inter-comparison with the private laboratory confirms the high PCB concentration in these samples.

Dioxin-like congeners, presented in Table 2, are the most dangerous PCB compounds due to their analogical structures with dioxins. This property allows the calculation of the WHO-TEQ for

each sample, with the toxicity equivalent factor WHO 2005. Out of all these congeners, PCB-126 was the most toxic, but it is in all cases only weakly concentrated (<1% of total PCB). PCB-105 and PCB-118 were present in all samples and contribute 5-20 % to total PCB. Samples of the fourth group (#52, #59 and #82) from the city of Kehl are the most toxic with 0.086 ng TEQ g<sup>-1</sup>, 0.110 ng TEQ g<sup>-1</sup> and 0.067 ng TEQ g<sup>-1</sup>, respectively. Slightly less toxic concentration values were found in the industrial harbor zone for samples #42, #44, #54 and for samples from close to this area (samples #51, #53, #55 and #74); they vary between 0.021-0.071 ng TEQ g<sup>-1</sup>. Indeed, even if the  $\Sigma_7$ PCB<sub>ind</sub> concentration is sometimes low, the toxicity could be high owing to the presence of dioxin-like congeners. Considering the closely related sites of #42 and #44 on both sides of the river Rhine on the S-SE of steel plant and waste incinerators and their high PCB and PCDD/F concentrations one might suggest that barks from these localities integrated the organic compounds from at least these two sources. Alternatively, several great fires on industrial sites occurred during the past 40 years in the close vicinity (<1000m) of #42 and #44 sites and might have caused these PCDD/F and PCB enrichments.

	РСВ	PCB	РСВ	PCB	PCB	PCB	PCB	PCB	PCB	PCB	PCB	PCB	ΣDL-	WHO-
	77	81	126	169	105	114	118	123	156	157	167	189	РСВ	TEQ
40	0,14	0,01	0,05	0,014	0,62	0,03	1,24	0,02	0,32	0,06	0,16	0,05	2,72	0,006
42	0,51	0,028	0,2	0,026	2,18	0,09	4,36	0,04	1,69	0,28	0,86	0,28	10,53	0,021
43	1,24	0,053	0,11	0,006	2,56	0,11	5,03	0,05	0,88	0,16	0,42	0,11	10,74	0,011
44	0,64	0,035	0,25	0,021	2,36	0,09	4,23	0,03	1,53	0,3	0,79	0,32	10,61	0,026
<b>49</b>	1,52	0,065	0,16	0,006	3,53	0,19	7,21	0,08	1,18	0,23	0,51	0,11	14,8	0,017
80	0,26	0,009	0,08	0,008	1,36	0,04	3,1	0,04	0,64	0,12	0,33	0,08	6,07	0,009
82	2,09	0,075	0,61	0,054	8,35	0,4	20,9	0,27	4,47	0,78	2,53	0,48	41,01	0,063
83	0,32	0,013	0,09	0,012	1,27	0,05	2,91	0,04	0,62	0,12	0,34	0,07	5,85	0,01

Table 2: Concentrations of dioxin-like PCBs in tree bark in ng.g-1, analyzed by HR-GC-MS.

Traffic is also an important PCB source as indicated by sample #80 and collected close to the highway. Samples from forested environments (#57, #68, #74; Table 1) have rather low  $\Sigma_7 PCB_{ind}$  concentrations ranging between 6±1ng g<sup>-1</sup> and 12±2ng g<sup>-1</sup>; this might be due to a filtering effect by canopy. However, sample #74 originating from a forest close to the chemical waste incinerator (Figure 1) has a rather high WHO-TEQ concentration of 21.10<sup>-3</sup> ng TEQ g<sup>-1</sup> compared to samples #57 and #68 with WHO-TEQ concentrations of 1.3.10<sup>-3</sup> and 4.10<sup>-3</sup> ng TEQ g<sup>-1</sup>.

Samples from close to the center of Kehl have three times higher concentrations than tree barks from the industrial harbour. The WHO-TEQ<sub>DL PCBs</sub> found in #59 and #82 are about one hundred times more concentrated than herbs from an urban environment situated close to industrial parks (0.976 pg TEQ  $g^{-1}$  (dw)) (Grassi et al., 2010). The value of 14 pg WHO-TEQ<sub>PCB+PCDD/Fs</sub> kg<sup>-1</sup> bw (body weight), proposed by the Scientific Commission on Food of the European Commission to be tolerable for a

weakly intake, is far lower than the values observed in this study for tree barks or for herbs in the study of Grassi et al.. However, since tree barks accumulate PCBs probably during their whole life, the tree bark concentrations are not a direct indicator of short-term PCB accumulation in vegetables and fruits. For a health risk assessment of PCB and/or PCDD/F contaminated agricultural soils or vegetables a short-term biomonitoring of a few month with e.g. cabbage has to be performed.

Nevertheless, recent aerosol investigations in 2009 and 2010 indicate that atmospheric PCB concentrations at this site are close to baseline and, therefore, that the PCB enrichments in these tree barks are the result of earlier pollutions (Guéguen et al., unpublished results). A past contamination due to PCB emanation from an old waste disposal site, which has been removed more than 10 years ago, might have been the reason. Indeed, also eastern France has various landfills dispersed in rural areas and in forests (Teil et al., 2004). As bark and soil have similar accumulation fluxes (Wagrowski and Hites, 2000), soil pollution could explain these high PCB levels due to evaporation of pollutants at high temperature periods (e.g. in summer, T=30-35°C). In addition, several great fires in the past occurred in the center of Kehl and might have importantly contributed to these PCB enrichments. This supports the suggestion that the PCB residence time in tree bark is >10 years. The PCB concentrations are similar to those analyzed near former PCB producers or PCB emitters (Hermanson and Hites, 1990; Hermanson and Johnson, 2007). Table 3 allows comparison of our data with those of the few existing other studies and points to similar concentrations for landfill, industrial or rural areas.

Authors	Countries	Concentration	Sample type	Numbers of congeners		
Hermanson and	USA (Bloomington) former PCBs production site					
Hites. 1990	• Isle Royale	• 15ng g <sup>-1</sup> dw	Tree bark	85		
_	Neal's Landfill	• 380ng g <sup>-1</sup> dw				
Di Lella et al2006	Afghanistan (Kaboul)	Afghanistan (Kaboul)• 1 to 6ng g <sup>-1</sup> dw				
de Souza	Brazil		Tillandsia usneoides			
Pereira et al.	Industrial area	• 2.8 to 19.1ng g <sup>-1</sup> dw	Lichen	$\Sigma_6 PCB_{ind}$		
2007a —	<ul> <li>National park</li> </ul>	• 2.6 to 7,2ng g <sup>-1</sup> dw				
Hermanson and U Johnson. 2007	JSA (Anniston. Alabama) : former PCBs production site	s from 35 to 170000ng g <sup>-1</sup> of lipids	Tree bark	108		
Wen et al2009—	China		Ture had			
	Luquiao. industrial area	- • 40ng g <sup>-</sup> dw	Tree bark	$\Sigma_6 PCB_{ind}$		
This study	Germany/France	• 4 to 140ng g <sup>-1</sup> dw	Tree bark	$\Sigma_7 PCB_{ind}$		

Table 3: Comparison of tree bark PCB concentrations of this study with published data

#### 3.4. Trace metals

Trace metal accumulation in tree bark goes along with shorter residence time than observed for organic compounds. Trace metals of tree barks collected in this study (supporting info, Table 2) and previously (Lahd Geagea, 2007) allow to distinguish between different pollutions. Barks close to industries, industrial harbour or traffic are enriched in these elements which could have toxic properties. The steel plant emissions cause enrichments in As (1.7 ppm), Sb (1.7 ppm), Cd (2 ppm), Co (2 ppm), Sn (5.7 ppm), Ni (18.4 ppm), Cr (86.5 ppm), Pb (148 ppm) and Fe (>10 000 ppm) (sample #2) compared to e.g. sample #77 originating from a rural environment. Important amounts of Fe were deposited in tree bark collected around the steel plant (#54 and #55). Even if this oligo-element is not toxic, Fe stock could cause environmental problems if deposited in soils and sediments over several tens of years. Tree barks collected around waste incinerators are characterized by Cd (2.86 ppm) and Mo (8.6 ppm) enrichments. Sample #73 collected in a rural zone close to an oil refinery and sample #84 from close to an ink manufacturer have also high Cd concentrations. Therefore, Cd pollution is observed near all types of industries. In agreement with earlier studies (Lahd Geagea et al., 2008b; Kuo et al., 2009) Cr, Fe, Ni, Zn, As, Mo, Cd and Sb are also traffic-related as indicated by samples #80 and #56 collected close to the highway. The use of Pb as anti-detonant in petrol has been banned in 2000 but is still present in rather high concentrations in tree barks collected in road-traffic burden environments (112 ppm).

Tree barks from close to the Kehl city centre are not only PCB enriched but also in trace metals (Figure 3a) (samples #51, #53, #59 and #82). Concentrations are comparable with those found in the industrial area. In Figure 3a trace element concentrations of all samples are pooled according to the Goldschmidt classification in chalcophile (Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Pb), siderophile (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo) and lithophile (others elements). Similar to samples collected close to and contaminated by the steel plant (#54 and #55), the concentrations of siderophile elements in samples #53, #59 and #82 represent 40% of the total concentration. These high concentration values are, similar to the here observed high PCB concentrations, probably the result of emissions from an old waste disposal at this site and/or of great fires occurring in the close vicinity in the past (Moreno et al., 2010).

#### 3.5. Comparison of organic/inorganic pollution

In Figure 3a trace element concentrations of all samples are compared with the corresponding PCB concentrations. Important trace metal enrichments have been observed in tree bark samples #53, #54, #55, #56, #59 and #82. Similarly, samples #82, #59 and #52 (not shown; Table 1) are strongly enriched in PCB's. Samples #53, #54, #55 and #56 have slightly elevated PCB concentrations compared to the other samples. The most important pollutant trace metals are the siderophile elements,

which are weakly correlated with the corresponding PCB concentrations. A good correlation only exists between barium and PCB concentration ( $r^2=0.85$ ) (Figure 3b). Ba is usually enriched in particulate matter but has also halogenure compound affinities.



**Figure 3: a)** concentration of siderophile (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo), chalcophiles (Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Pb), lithophiles (others elements) and PCBs and **b**) Ba and PCBs at the different sampling sites.

Principal component analysis (PCA) involving simultaneously several variable parameters allows to identify different groups with specific chemical characteristics. The concentration of V, Cr,

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Pb together with total PCB concentrations were used for analysis. The resulting distribution patterns are shown in Figure 4. Component F1 and F2 correspond to 62 % and 14 % of variance. F1 axis represents V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Pb and Sn whereas F2 represents Cd concentration (square cosinus coefficient > 0.700 is considered to be significant). The first group constitutes samples which are strongly polluted in both organic and inorganic compounds. These bark samples integrated landfills, fire, industrial and traffic (road and river) emissions. The second group represents non-polluted samples originating from rural areas mainly but also from urban park-like environments. The rural samples #73, #74 and #84 are slightly cadmium enriched and constitute the third group.



**Figure 4:** PCA analyses executed for trace metal concentrations and total PCB. In black full line circle «group 1»: the more polluted samples, in grey dotted line «group 2»: slightly polluted, in grey points «group 3»: enriched in Cd.

#### 4. Conclusion

This study has been carried out in an urban environment in the Rhine valley close to a big harbour complex, which is historically known to have several important PCDD/F and PCB emitters. PCB, PCDD/F and trace metals are controlled by different phases and accumulation mechanisms: vapor phase/chemical integration for PCB and PCDD/F and particle phase/physical integration for particulate matter. The residence time of PCBs and trace metals in tree bark is >10 years. Industries can be emitters of one or both types of phases. This work permits to check the presence of PCDD/Fs close to the industrial area and homologue profiles point to the existence of several sources. It was not possible to discriminate between all of them due to the density of industries. However, it also results that PCB emitters can be different from dioxin emitters: industries are usually responsible for the emission of these compounds, but also road and river traffic contribute to this pollution. Metal enrichments in tree bark can also be derived from traffic and industrial emissions. Traffic causes trace metal enrichments in Pb, V, Sb, Ni and Cd. Cd is the most important pollutant and also emitted from various industries. Tree bark biomonitoring using trace metal and PCB concentrations allowed to identify former landfill activities within an urban environment but also the impact of great fires in the past.

#### Acknowledgments

This study has been financially supported by a thesis grant from the "Conseil régional d'Alsace (France)" to F.G., by PEPS-EDD (Projets Exploratoires Pluridisciplinaires; Département Environnement et Développement durable), by the city of Kehl (Germany), and by REALISE (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement; France). Comments from the two anonymous reviewers and the editors are gratefully acknowledged.

	40	42	43	44	49
2378-TCDD	0,68	0,74	0,3	0,47	0,4
12378-PeCDD	3	3,75	0,8	1,55	0,95
123478-HxCDD	1,8	3,01	0,55	1,23	0,62
123678-HxCDD	3,34	5,71	1,12	2,56	1,23
123789-HxCDD	2,11	3,77	0,86	2,28	1,07
1234678-HpCDD	18,7	50,3	13,1	26,7	10,9
OCDD	62,1	200	68,5	137	43,5
2378-TCDF	12,3	24,4	5,82	12,8	8,65
12378-PeCDF	7,5	11,2	2,92	3,98	3,35
23478-PeCDF	10	16,5	3,15	5,2	3,59
123478-HxCDF	6,57	9,61	2,35	3,51	2,19
123678-HxCDF	7,28	11,5	2,34	3,67	2,39
234678-HxCDF	7,76	11,9	2,2	3,76	2,16
123789-HxCDF	0,19	0,67	0,16	0,24	0,18
1234678-HpCDF	17,6	33,2	6,56	12,8	6,03
1234789-HpCDF	1,5	2,87	0,82	1,56	0,8
OCDF	7,5	22,1	6,91	10,9	4,82
Mean PCDD/Fs WHO-TEQ 2005	11,4	17,8	3,9	7,2	4,6

### Supplementary information

**SI Table 1:** PCDD/Fs congeners concentration in tree bark (ng kg-1) collected in the industrial harbor.

	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sn	Sb	Pb
2*	9	86,5	750	10117	2,00	18,43	62	1336	1,67	4,22	2,01	5,71	1,68	148
23*	19	22,4	63	2358	2,99	10,19	45	358	-	8,55	2,86	8,83	8,24	297
40	5	11,5	53	-	1,60	5,90	22	282	0,20	2,12	0,74	1,50	1,05	77
42	15	26,4	345	-	8,60	20,20	38	330	4,65	3,89	4,14	2,77	3,08	170
43	10	80,0	7725	-	6,10	26,50	65	510	4,10	3,56	0,38	3,85	2,13	66
44	8	22,1	150	-	1,99	11,80	34	415	1,70	1,80	0,70	3,84	2,34	118
51	2	4,8	295	447	0,52	4,82	26	105	0,17	0,37	0,41	0,62	0,66	27
53	19	17,9	149	3899	1,77	10,74	37	202	1,06	1,6	0,8	3,59	2,76	160
54	17	26,6	378	4787	1,68	11,17	40	352	0,88	1,71	0,95	3,85	3,38	240
55	12	15,6	129	3288	1,04	7,16	28	132	0,84	1,23	0,51	1,85	1,51	85
56	31	19,1	231	3212	1,67	10,07	55	134	1,43	3,1	0,34	6,51	3,55	283
57	5	3,1	43	582	0,56	4,19	30	65	0,25	0,58	0,14	0,72	0,7	47
59	14	21,8	113	2398	1,29	7,36	37	130	1,83	1,81	0,78	3,22	3,29	129
65	4	2,3	513	625	0,26	1,72	8	60	0,61	0,4	0,64	0,52	0,79	26
68	5	2,5	66	421	0,30	2,21	14	98	0,2	0,25	0,28	0,3	0,5	25
71	7	5,0	35	924	0,78	3,93	29	123	1,49	0,83	0,45	0,41	1,1	41
72	6	2,6	114	356	0,34	4,08	17	90	0,37	0,44	0,92	0,39	0,59	60
73	13	4,1	31	733	2,25	10,80	17	183	0,6	0,52	2,91	0,44	0,74	10
74	4	6,5	36	385	0,49	2,91	15	282	0,16	0,52	2,25	0,4	0,54	20
77	2	1,7	19	181	0,13	1,01	8	53	0,13	0,53	0,26	0,15	0,18	8
78	6	6,6	47	889	0,67	4,17	25	76	-	0,61	0,28	0,48	-	59
79	6	5,1	32	1100	0,68	3,63	26	49	-	0,67	0,19	0,51	-	26
80	9	6,3	34	1467	0,69	5,10	35	137	-	1,71	0,6	3,37	-	112
81	4	2,4	24	612	0,71	3,87	19	59	-	0,89	0,31	0,6	-	58
82	17	32,0	135	4462	1,47	8,10	38	135	-	2,64	0,65	2,37	-	170
83	5	9,0	47	983	0,61	3,15	14	110	-	0,62	0,66	0,59	-	38
84	5	4,4	58	856	0,63	3,02	14	144	-	0,5	2,52	0,4	-	38

SI Table 2: Trace metal concentrations (ppm) in tree bark

- : Not analyzed, \* : Lahd Geagea 2007

#### 5. References

Biterna, M., Voutsa, D., 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. Environ. Int. 31, 671-677.

Bremle, G., Larsson, P., 1997. Long-Term Variations of PCB in the Water of a River in Relation to Precipitation and Internal Sources. Environ. Sci. Technol. 31, 3232-3237.

Castro-Jiménez, J., Deviller, G., Ghiani, M., Loos, R., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., Wollgast, J., Laugier, T., Héas-Moisan, K., Léauté, F., Munschy, C., Tixier, C., Tronczyński, J., 2008. PCDD/F and PCB multi-media ambient concentrations, congener patterns and occurrence in a Mediterranean coastal lagoon (Etang de Thau, France). Environ. Pollut. 156, 123-135.

Catinon, M., Ayrault, S., Clocchiatti, R., Boudouma, O., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2009. The anthropogenic atmospheric elements fraction: A new interpretation of elemental deposits on tree barks. Atmos. Environ. 43, 1124-1130.

Chen, S.-J., Hsieh, L.-T., Hwang, P.-S., 1996. Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in southern Taiwan. Environ. Int. 22, 411-423.

Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2007. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. Atmos. Res. 85, 300-309.

Clarkson, P.J., Larrazabal-Moya, D., Staton, I., McLeod, C.W., Ward, D.B., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., 2002. The use of tree bark as a passive sampler for Polychlorinated dibenzo-pdioxins and furans. Int. J. Environ. Anal. Chem. 82, 843-850.

Di Lella, L.A., Loppi, S., Protano, G., Riccobono, F., 2006. Toxic trace elements and organic compounds in the ambient air of Kabul, Afghanistan. Atmos. Environ. 40, 225-237.

Erickson, M.D., 1997. Analytical Chemistry of PCBs, Second Edition, 2e ed. CRC Press.

Frignani, M., Bellucci, L.G., Favotto, M., Albertazzi, S., 2005. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. Environ. Int. 31, 1011-1022.

Grassi, P., Fattore, E., Generoso, C., Fanelli, R., Arvati, M., Zuccato, E., 2010. Polychlorobiphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in fruit and vegetables from an industrial area in northern Italy. Chemosphere 79, 292-298.

Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., Stille, P., 2010. Airborne Particles in the Urban Environment. Elements 6, 229-234.

Guéguen F., Millet M., Stille P. Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs. Unpublished results.

Hedman, B., Näslund, M., Marklund, S., 2006. Emission of PCDD/F, PCB, and HCB from combustion of firewood and pellets in residential stoves and boilers. Environ. Sci. Technol. 40, 4968-4975.

Hermanson, M.H., Hites, R.A., 1990. Polychlorinated biphenyls in tree bark. Environ. Sci. Technol. 24, 666-671.

Hermanson, M.H., Johnson, G.W., 2007. Polychlorinated biphenyls in tree bark near a former manufacturing plant in Anniston, Alabama. Chemosphere 68, 191-198.

Hissler, C., Stille, P., Krein, A., Geagea, M.L., Perrone, T., Probst, J.-L., Hoffmann, L., 2008. Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen Xanthoria parietina. Sci. Total Environ. 405, 338-344.

Hites, R.A., 1990. Environmental behavior of chlorinated dioxins and furans. Acc. Chem. Res. 23, 194-201.

Hofmann, F., Wosniok, W., Siemers, U., Giesemann, A., Duve, M., Bracke, G., 2001. Luftgüte-Rindenmonitoring mit Immissions-Fingerprinting - Ein neues Probenahmegerät und Verfahren zum Biomonitoring von Luftschadstoffen für akkumulierbare Substanzen mit der Möglichkeit des Fingerprintings von Immissionsquellen. ECOMED.

Kuo, C.-Y., Wang, J.-Y., Chang, S.-H., Chen, M.-C., 2009. Study of metal concentrations in the environment near diesel transport routes. Atmos. Environ. 43, 3070-3076.

Kylin, H., Grimvall, E., Ostman, C., 1994. Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers. Environ. Sci. Technol. 28, 1320-1324.

Lahd Geagea, M., 2007. Caractérisation chimique et isotopique des aérosols organiques/ inorganiques et détermination de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'environnement urbain (Thesis, University of Strasbourg). Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., Aubert, D., 2008a. Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. Appl. Geochem. 23, 1703-1714.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. Sci. Total Environ. 373, 404-419.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008b. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. Environ. Sci. Technol. 42, 692-698.

Li, Y.-F., Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N.-Q., Jia, H., Ma, J., Sverko, E., 2010. Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions, air/soil exchange, and fractionation effect. Environ. Sci. Technol.44, 2784-2790.

Müller, J.F., Hawker, D.W., McLachlan, M.S., Connell, D.W., 2001. PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia. Chemosphere 43, 507-515.

Mandalakis, M., Stephanou, E.G., 2007. Atmospheric concentration characteristics and gasparticle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany. Environ. Pollut. 147, 211 - 221.

Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W.R.L., Cescon, P., 2006. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area. Chemosphere 62, 449-458.

Meharg, A.A., Wright, J., Dyke, H., Osborn, D., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. Environ. Pollut. 99, 29-36.

Meredith, M.L., Hites, R.A., 1987. Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings. Environ. Sci. Technol. 21, 709-712.

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environ. Sci. Technol. 31, 2277-2286.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Pey, J., Pandolfi, M., Kuenzli, N., Bouso, L., Rivera, M., Gibbons, W., 2010. Effect of fireworks events on urban background trace metal aerosol concentrations: Is the cocktail worth the show? J. Hazard. Mater. 183, 945-949. Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Gibbons, W., 2008. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter. Environ. Sci. Technol. 42, 6502-6507.

Nizzetto, L., Pasture, C., Liu, X., Camporini, P., Stroppiana, D., Herbert, B., Boschetti, M., Zhang, G., Brivio, P.A., Jones, K.C., Di Guardo, A., 2008. Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species. Environ. Sci. Technol. 42, 5911-5916.

Salamova, A., Hites, R.A., 2010. Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides. Environ. Sci. Technol. 44, 6196-6201.

Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Aksoy, E., Tasdemir, Y., 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. J. Environ. Manage. 92, 724-732.

Senhou, A., Chouak, A., Cherkaoui, R., Moutia, Z., Lferde, M., Elyahyaoui, A., El Khoukhi, T., Bounakhla, M., Embarche, K., Gaudry, A., 2002. Sensitivity of biomonitors and local variations of element concentrations in air pollution biomonitoring. J. Radioanal. Nucl. Chem. 254, 343-349.

de Souza Pereira, M., Heitmann, D., Reifenhäuser, W., Meire, R.O., Santos, L.S., Torres, J.P.M., Malm, O., Körner, W., 2007a. Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with Tillandsia usneoides (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, southeast Brazil - Part II: PCB and PAH. Chemosphere 67, 1736-1745.

de Souza Pereira, M., Waller, U., Reifenhäuser, W., Torres, J.P.M., Malm, O., Körner, W., 2007b. Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with Tillandsia Usneoides (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, south east Brazil - Part I: PCDD and PCDF. Chemosphere 67, 1728-1735.

Steinmann, M., Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. Appl. Geochem. 12, 607-623.

Stern, G.A., Halsall, C.J., Barrie, L.A., Muir, D.C.G., Fellin, P., Rosenberg, B., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., Pastuhov, B., 1997. Polychlorinated Biphenyls in Arctic Air. 1. Temporal and Spatial Trends: 1992–1994. Environ. Sci. Technol. 31, 3619-3628.

Sternbeck, J., Sjödin, A., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the

influence of resuspension - Results from two tunnel studies. Atmos. Environ. 36, 4735-4744.

Stille P., Guéguen F., Lahd Geagea M., Chabaux F. Isotopic tracing of anthropogenic, atmospheric particles in the urban environment. Unpublished results.

Teil, M.-J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France. Chemosphere 55, 501-514.

Van den Berg, M., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicol. Sci. 93, 223-241.

Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 2000. Insights into the global distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environ. Sci. and Technol. 34, 2952-2958.

Wang, L.-C., Lee, W.-J., Tsai, P.-J., Lee, W.-S., Chang-Chien, G.-P., 2003. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants. Chemosphere 50, 1123-1129.

Weber, R., Gaus, C., Tysklind, M., Johnston, P., Forter, M., Hollert, H., Heinisch, E., Holoubek, I., Lloyd-Smith, M., Masunaga, S., Moccarelli, P., Santillo, D., Seike, N., Symons, R., Torres, J.P.M., Verta, M., Varbelow, G., Vijgen, J., Watson, A., Costner, P., Woelz, J., Wycisk, P., Zennegg, M., 2008. Dioxin- and POP-contaminated sites—contemporary and future relevance and challenges. Environ. Sci. Pollut. Res. 15, 363-393.

Wen, S., Yang, F., Li, J.G., Gong, Y., Zhang, X.L., Hui, Y., Wu, Y.N., Zhao, Y.F., Xu, Y., 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area. Chemosphere 74, 981-987.

Widory, D., Liu, X., Dong, S., 2010. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing. Atmos. Environ. 44, 3679 - 3687.

Yeo, H.-G., Choi, M., Chun, M.-Y., Sunwoo, Y., 2003. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. Atmos. Environ. 37, 3561 - 3570.W

# **Chapitre 4**

Assessment of atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring.

Part I: Trace element analysis

Ce chapitre est consacré aux éléments traces et majeurs dans les écorces d'arbres. Dans cette étude, on dispose d'une compilation de 73 échantillons prélevés entre 2005 et 2010 au sein de la région de Strasbourg-Kehl et ses environs. L'échantillonnage est répartit entre les différents milieux industriels, urbains, ruraux et forestiers afin de comprendre, caractériser et tracer l'évolution spatiale de la pollution atmosphérique. Pour répondre au mieux à la problématique posée, d'identifier à l'échelle locale quels sont les polluants majeurs, les éléments traces ont été utilisés.

Les diagrammes ternaires permettent d'identifier les enrichissements de certains éléments typiques de telle ou telle industrie et sont donc un premier outil de traçage des sources de pollution. Il est déjà possible d'établir à partir de ces diagrammes l'existence de pôles naturel et industriel. Le facteur d'enrichissement est aussi utilisé pour caractériser les émissions des industries et peut servir à identifier des similitudes avec les diagrammes des écorces.

L'indice de géoaccumulation  $I_{geo}$  est employé pour identifier le degré de pollution d'un site donné. Cet indice est habituellement utilisé en géochimie marine pour comparer la pollution dans les sédiments par rapport à un échantillon de référence (le background) choisi dans le milieu d'étude. En établissant des cartes de pollution de la zone de travail pour chaque métal, la pollution est ainsi visible et permet de localiser les sites les plus pollués et l'étendue de la contamination. Toutefois, une synthèse générale ne peut avoir lieu directement par l'usage de cet indice mono-élémentaire. Une adaptation de l'indice de géoaccumulation est proposée pour en faire un indice de pollution multi-élémentaire, ce qui le rend particulièrement intéressant pour identifier les éléments émis par tel type de sources de contamination, la localisation et l'étendue de cette pollution.



## Assessment of atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring. Part I: Trace element analysis.

#### Florence Guéguen<sup>1,2</sup>, Peter Stille<sup>1\*</sup>, Majdi Lahd Geagea<sup>3</sup>, René Boutin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire D'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), (Université de Strasbourg, EOST, UMR 7517 CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

<sup>2</sup>Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Laboratoire Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515 CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

<sup>3</sup>Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Queen's University, Kingston, ONTARIO, CANADA K7L 3N6

#### Abstract

Tree bark has been shown to be a useful biomonitor of past air quality because it accumulates atmospheric particulate matter (PM) in its outermost structure. Trace element concentrations of tree bark of more than 73 trees allow to elucidate the impact of past atmospheric pollution on the urban environment of the cities of Strasbourg and Kehl in the Rhine Valley. Compared to the upper continental crust (UCC) tree barks are strongly enriched in Mn, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb. To assess the degree of pollution of the different sites in the cities, a geoaccumulation index Igeo was applied. Global pollution by V, Ni, Cr, Sb, Sn and Pb was observed in barks sampled close to traffic axes. Cr, Mo, Cd pollution principally occurred in the industrial area. A total geoaccumulation index  $I_{GEO-tot}$  was defined; it is based on the total of the investigated elements and allows to evaluate the global pollution of the studied environment by assembling the  $I_{reo}$  indices on a pollution map.

Keywords: tree bark biomonitoring, trace metals, air pollution, industrial sources, traffic

Tel.: +33 368850434; Fax: +33 368850402

<sup>\*</sup> Corresponding author: Peter Stille

E-mail address: fgueguen@unistra.fr (F. Guéguen), pstille@unistra.fr (P. Stille)

#### 1. Introduction

Some trace metals have toxic properties and lethal effects for humans and non-human biota if their concentration exceeds certain levels. Their concentrations are monitored in different ecosystems in order to prevent health risks. Hg, Cd and As emissions are particularly dangerous and monitored. Many studies deal with Hg accumulation in fish (Perrot et al., 2010; Rose et al., 1999), sediment (Asmund and Nielsen, 2000) and lichens (Carignan et al., 2009). Nowadays, emissions of trace metals from industries are assessed and atmospheric emissions are regulated. The air quality in big cities is controlled by collecting the gaseous phase and PM of the atmosphere using active and/or passive samplers (Lahd Geagea et al., 2008; de la Rosa et al., 2010). Historical and near-past pollution are assessed by looking at atmospheric deposits in ice cores (Boutron et al., 1995), sediments (Selig et al., 2007; Yang and Rose, 2005) and by making use of biomonitors such as lichens (Simonetti et al., 2003; Hissler et al., 2008), mosses and tree barks (Senhou et al., 2002; Lahd Geagea et al., 2007, 2008). These biomonitors are powerful tools and allow to present trace element distributions on geographic maps (Cao et al., 2008; Harmens et al., 2010) and their evolution over time. The airborne particles are trapped into the structure of barks and are accumulated over several years (Catinon et al., 2009). Therefore, looking at trace element enrichments in tree bark allow to trace pollution sources (Lahd Geagea et al., 2007). Concentrations of some trace metals in lichens decreased during the past ten years (As, Cd, Fe, Pb and V) but some trace metal concentrations (e.g. Sb) increased (Harmens et al., 2010). Sb has toxic properties (Sundar and Chakravarty, 2010) and its dispersion in the environment is actually subject of many pollution studies (Shotyk et al., 2005; Hong et al., 2009). It has often been compared with As and Cd which were already studied, decades before, because of their toxic effects. Elements such as Al and Fe are considered to be geogenic, but can also be emitted by industries. V, Cr, Co and Ni are also present in traffic and industrial emissions (Querol et al., 2002; Lough et al., 2005). LaCeSm and LaCeV ternary diagrams are helpful tools to identify La or V enriched industrial emissions, such as refineries (Moreno et al., 2008) or steel plants (Lahd Geagea et al., 2007). A recent study on mosses from Sweden collected between 1975 and 2000, indicates that the concentration of many trace metals (As, Cd, Fe, Pb, Sb, Sn, U and V) decreased and, therefore, that there is actually an improvement of air quality (Rühling and Tyler, 2004). The decrease of Pb concentrations might be directly related to the ban of leaded gasoline in Europe in 2000 and to a generally better regulation of industrial emissions.

In the present study we focused on the heavy metal pollution in the urban environments of the cities of Strasbourg and Kehl and their surroundings (Fig. 1), situated on both sides of the Rhine River at the French-German boundary. The Rhine River is an economically important traffic axis in Western Europe, crossing Switzerland, France, Germany and Netherlands. Various industrial harbors are installed along the River with chemical, pharmaceutical and petrochemical groups. The cities suffer from substantial air pollution due to the presence of different industrial parks, heavy road and river traffic. In the studied area of Strasbourg-Kehl, a steel plant (SP), chemical waste incinerator (CWI), and thermal power plant (TPP) are installed in the northern and a domestic waste incinerator (DWI), and a paper producing plant (PP) in the southern Rhine harbors. Due to the proximity of inhabited areas, populations are potentially exposed to industrial pollution.

The aim of the study is to characterize the trace element emission plumes monitored by tree barks around the principal industries within the Rhine harbors and to trace their dispersion into the urban environments of the cities of Strasbourg and Kehl. In order to characterize the principal pollutant sources, filter dust of SP, DWI, CWI, TPP, PP and fertilizer have been collected and analyzed for major and trace elements. A compilation of 73 tree bark samples are available to discuss the distribution of trace metals in the environment and to identify sources of pollution. Isoconcentration maps are plotted to represent the spatial pollution distribution and to recognize most contaminated environments.

#### 2. Materials and methods

#### 2.1. Sampling sites

The cities of Strasbourg and Kehl are located in the Rhine valley which is surrounded by the Vosges Mountains and the Black Forest. The climate is temperate with temperatures between -10°C and 0°C in winter and between 30°C and 35°C in summer. However, the topography influences the mass air by fog formation in the plain and higher temperatures in the altitude in winter, which is particularly unfavourable for ventilation and dispersion of pollutants. The prevailing winds are from south-southwest and north-northeast. Samples were collected around the industrial area within a 15km large radius. Two samples were collected in the forest of the Vosges Mountains (#34 and #65) to establish the background concentrations. Bark samples were taken with a patented drill machine (Hofmann et al., 2001; Lahd Geagea et al., 2007). A thin layer of bark (Tilla trees mainly) were collected (<1mm) at 150 - 200 cm height above ground. The bark sampling has been performed during dry periods in spring, summer and autumn. Major and trace element concentrations, Table S1 and S2, respectively.



**Figure 1:** Map showing sampling sites of tree barks (circles) and industrial sites (triangles). **CWI**: chemical waste incinerator, **DWI**: domestic waste incinerator, **TPP**: thermal power plant, **SP**: steel plant, **BHPS**: bio-mass heating power station, **OR**: oil refinery, **PP**: paper producer.

#### 2.2. Microwave acid digestion of tree bark

Five milliliters of sub-boiled  $HNO_3$  were added to a 100 mg sample in a Teflon vessel (liners). The samples were kept at room temperature in closed liners overnight. Before digestion with a microwave ANTON PAAR MW3000, 2 mL of HF suprapur were added to the sample. Microwave power program was adapted (Sandroni, 2003) as follows: 2 min at 250 W, 250 to 400 W in 2 min, 400 to 650 W in 4 min, 650 W for 30 min then ramped down to 0 W in 15 min. After digestion and evaporation of the sample, 1 mL of  $HCIO_4$  (11.7M) was added and heated at 150 °C during one day. Trace and major element composition were determined by ICP-MS and ICP-AES. The blank contribution was < 1% for major and trace elements. Reference material "lichen IAEA 336" and an in-house pine needles standard were used to test the microwave digestion procedure. For all elements, a recovery yield greater than 80% was achieved.

#### 2.3. Assessment of pollution

For pollution assessments we applied two types of impact factors which allow to relate the observed concentration value of an element with its original background concentration: the geoaccumulation index (Igeo) (Müller, 1981) and the enrichment factor (Buat-Menard and Chesselet, 1979). The geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ) was previously applied to classify the contamination in marine sediments (Fdez-Ortiz de Vallejuelo et al., 2010; Müller, 1981) by using the following equation::

$$I_{geo} = Log_2 \left( \frac{C_i}{1.5 * C_{Bkgi}} \right)$$

Where Ci is the concentration of the metal i in the sample, CBkgi is the concentration of the metal i in the background. The coefficient "1.5" represents the background scattering due to lithogenic variations. Similar to Müller (1981) we distinguished six classes of pollution (Table 1).

Geoaccumulation Index	Classes	Pollution intensity
<0	0	Not to weakly polluted
0-1	1	Weakly to moderately polluted
1–2	2	Moderately polluted
2-3	3	Moderately to strongly polluted
3-4	4	Strongly polluted
4-5	5	Strongly to excessively polluted
>5	6	Excessively polluted

Table 1: Different classes of geoaccumulation index and their degree of pollution

We propose to use this index of pollution also for tree bark samples. Sample #77 with lowest trace metal concentrations and originating from a forested area, 20 km south of Strasbourg was considered to represent the background composition. Not all samples were analyzed for Hg concentrations, therefore sample #34 with lowest Hg concentration was used to calculate the Hg  $I_{geo}$ . Each unit change corresponds to an enrichment by a factor of two.

The pollution load index (PLI) (Tomlinson et al., 1980) is useful to qualify the pollution effect of various elements at each site. This index is defined by the following equation:

$$PLI = (CF1 \times CF2 \times ... \times CFi)^{(1/n)}$$

Where CF is the contamination factor, i.e. the concentration of the metal i in the sample divided by the concentration of the metal i in the background. n is the number of metals studied.

To classify the degree of pollution at each site we propose to define a new index, the total geoaccumulation index  $(I_{GEO-tot})$  which integrates  $I_{reo}$  and PLI for n metals as follows:

$$I_{GEO-tot} = \left(\frac{\sum_{i} I_{geo,i}}{n}\right) = Log_2\left(\frac{PLI}{1.5}\right)$$

By this way for each site a specific degree of pollution can be attributed and environments suffering from important pollution become easily recognizable.

Information similar to the  $(I_{geo})$  can be obtained by determining elemental enrichment factor (EF) which has often been used to discuss geochemical processes during soil formation with special focus on trace element enrichments or depletions in alteration profiles. According to Buat-Menard and Chesselet (1979) the EF is defined as follows:

$$EF_X = rac{(X/Z)_{sample}}{(X/Z)_{comp}}$$

Where X is the concentration of an element X in the sample and in the reference sample used for comparison. The concentrations of element X in the sample and in the reference are normalized to the concentration of an element Z, which is considered to be immobile in soils such as Ti, Zr, Nd or Sc, or a non-anthropogenic element in the case of atmospheric pollution. The reference sample is the chemical composition of the upper continental crust (UCC) (Taylor and McLennan, 1995) suggesting that the geogenic component of the PM is UCC-derived. Using UCC as reference material and Nd for normalization, one recognizes that the rare earth elements (REE; La to Yb) are least fractionated and show neither enrichments nor depletions. We therefore suggest that in remote areas the REE

concentrations of PM are not significantly contaminated by pollution and that Nd is a suitable element for normalization.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ternary diagrams

Ternary diagrams are used to identify main sources of contamination with elemental ratios (Fig. 2). Samples from the southern and northern industrial harbor are distinguished with different colors and symbols. Filter dust of different factories have been analyzed in order to characterize the industrial sources. In the LaCeSm triangle (Fig. 2A), most of the studied industrial sources (such as CWI, DWI and TPP) plot in a narrow field close to UCC values with comparatively low Sm and La but high Ce values. Average atmospheric PM (n=50) has REE characteristics similar to that of UCC (Moreno et al., 2008), the suggested source of natural PM in the atmosphere. The steel plant filter dust is compared with dust of other industrial emissions enriched in La but depleted in Sm and Ce (Lahd Geagea et al., 2007). The steel plants La/ Nd, La/Sm and La/Ce ratios are 3.2, 39.2 and 4, respectively. The corresponding ratios found in filter dust of CWI, DWI and TPP are significantly smaller and scatter around 1.2, 7 and 0.4, respectively. Consequently, La enrichments and high La/Sm ratios can be considered as markers of steel plant emissions in the urban environment of the cities of Strasbourg and Kehl. Samples collected in the northern harbor close to the steel plant show similar enrichments and plot in between the steel plant position and that of UCC and other industrial sources. Urban, rural and BKG samples plot close to the Upper Continental Crust (UCC). Tree barks (#28, 63 and 73) collected close to an oil refinery (OR) do not show La enrichments and have an average La/Sm ratio of 10. These samples do not compare to PM collected close to a refinery where La/Sm ratios of around 100 was found (Kulkarni et al., 2006; Moreno et al., 2008). In the LaCeV triangle (Fig. 2B),



**Figure 2:** Ternary diagrams of LaCeSm, LaCeV and CdLaMo. In grey are represented PMs from Moreno et al., (2008)

the bark samples define again two end members with UCC, TPP and DWI on the Ce rich end and steel plant, CWI and fertilizers on the Ce depleted but V enriched end. Enrichments in V are also observed for BKG samples confirming the presence of anthropogenic PM in remote areas. In the LaCdMo triangle (Fig. 2C) the bark samples show a broad distribution across the three elements. It indicates that among the 3 elements, Mo is the most dominant in filter ash of the CWI and Cd is the most important in filter ash of DWI and SP. Lanthanum is enriched in filter dust of the wood burning TPP and PP but also in phosphate-rich fertilizers and soils. The La corner of the triangle is not dominated by emissions from anthropogenic activities but determined by natural compounds as also indicated by the UCC position. The distribution of the tree bark samples in the triangle indicates that they integrated La, Cd and Mo from anthropogenic and "natural" sources. The samples from the southern harbor plot close to DWI and between DWI and a component dominated by comparatively lower Cd contents (~15%) and higher La contents (~50%). It probably originates from TPP and PP emissions or traffic as indicated by tree bark samples collected close to freeways. Only a few samples from the northern harbor appear to be influenced by the steel plants Cd emissions. More dominant among the 3 elements appear to be the Mo emissions from CWI as indicated by comparatively high Mo contents (>60%) in some of the tree barks from the northern harbor.

#### **3.2.** Enrichment factor

By comparison with the Upper Continental Crust (Taylor and McLennan, 1995), similar variations of EF have been observed in industrial filter dusts (Fig. 3A) and barks (Fig. 3B). The distribution patterns and EFs of samples #9 (northern harbor), #31 (urban) and #84 (rural) are comparable and, therefore, not very useful for tracing metal pollution in urban environments. In both cases, the highest EF was noted for Mn, followed by Zn, Cd and Pb (EF >100). Steel plant filter dust is the most enriched in transition metals with EF greater than 10 for Co, Ni and Cu. As previously observed (Lahd Geagea et al., 2007), with the exception of La (EF: 2.8), the REE in steel plant dusts have an EF around 1, and similarly no REE enrichments are observable in tree barks. More generally, filter dusts are compared to UCC principally enriched in Mn, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Cu and to a lesser extent in P, Ca, Mo and Ba (EF~10). Thus, filter dusts and barks show very similar trace element profiles. This similar behavior of all the here observed elements might be explained by the fact that specific groups of elements in airborne particles are controlled by their specific physical and chemical properties. The geogenic fraction of airborne PM is mainly composed of silicates, carbonates and some metal oxides. Al, Fe and Ca are dominant elements in silicate phases of airborne PM (Catinon et al., 2009) while Ni, Cr and Zn are often adsorbed onto oxy-hydroxide phases (Reimann and de Caritat, 2005). Metals such as Sb, Hg, Pb form complexes with organic matter such as methylate having significantly higher volatility than other non-organometallic phases (Duce et al., 1975; Buat-Menard and Chesselet, 1979). These different chemical properties are at least partly responsible for elemental fractionation in airborne PM (Reimann and de Caritat, 2005). Therefore, EFs reflect element specific fractionation in airborne PM but, as suggested previously, are not relevant tracers of anthropogenic pollution (Reimann and de Caritat, 2000).



**Figure 3:** Enrichment factor (EF) (X/Nd)sample/(X/Nd)UCC calculated for industries (A) and barks (B) #9 : close to SP, #31 close to traffic and #84 in rural area.

#### **3.3.** The geoaccumulation index

Geoaccumulation indices calculated for most relevant elements are presented for industrial, urban, rural and traffic environments (Fig. 4). More than 50% of the samples from the rural environments have an  $I_{geo}$  <2 and, therefore, can be considered to be moderately polluted or unpolluted. Fe, As and Cd have the largest range of variation in this area: 180-3700 ppm, 0.1-2.0 ppm and 0.05-3.2 ppm, respectively. Pb is a major contaminant in the rural area with a maximal concentration of 125 ppm. Samples from a remote and forested environment (#65 and #34) in the Vosges Mountains have high Mn concentrations ( $I_{geo}$  of 4.3 and 6.8 respectively, not shown). Samples collected close to traffic environments and those from urban areas show similar distributions and concentrations for Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd. Their geographic distribution is shown on maps (supplementary information, Fig. S1-S4). However, samples #27, 30, 31, 56, 69, and 80 collected close to freeways show comparatively high As, Sn, Sb and Pb concentrations with an  $I_{geo}$  between 4 and 6 (Figure S2 and S4). Therefore, especially these elements can be considered to be markers of traffic emissions. The highest Sn, Sb and Pb concentrations were 6.51 ppm, 13.85 ppm and 657 ppm, respectively. Antimony might be derived from vehicle brake pads (Krachler et al., 2005; Harmens et al., 2010) and Pb from gasoline used before 2000. These two elements have similar behavior due to their volatility.

Tin is also volatile (Toutain et al., 2003), and its enrichment is controlled by emissions from fossil fuel combustion and waste incinerators (Nriagu and Pacyna, 1988). Tree bark from the industrial zone (harbors) and traffic environments have similar enrichments. Environments suffering from metallurgical emissions show high enrichments in Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb and Cd with Igeo values >3. Cd concentrations are much higher in the industrial zone ( $I_{geo} <3$ ) than close to traffic ( $I_{geo} <1$ ) or in other urban or rural environments ( $I_{geo} 0-2$ ). An Igeo >5 were found for Fe, Co, Cr, Ni and Sn close to SP (supplementary information, Fig S3 and S4). Mo and Cd show higher concentrations close to SP. Mercury concentrations are the highest close to CWI ( $I_{geo}~4$ ) and moderately enriched along the Rhine riverside. However, the urban sites are not contaminated by Hg. Weak U enrichments have been observed for several sites (< 0.31 ppm). Elements such as U, Co, Pb and Sb have an Igeo >2 even in remote area. The enrichments might also suggest that they have been transported over longer distances and produced a more dispersed pollution.



**Figure 4:** Geoaccumulation indices calculated for different elements, in function of the type of environments. The box represents the 1st and 3rd quartiles. The end of the whiskers the 10th and 90th percentile.

A total geoaccumulation index ( $I_{GEO-tot}$ ) is calculated for Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Pb As, Sb and Hg (Fig. 5A and 5B). The most polluted sites are found in the industrial harbor (#2, 9 and 61) and close to important traffic axes (#30 and 31) with  $I_{GEO-tot} >$ 3. However, unpolluted or weakly polluted sites were not only found in rural and remote areas but also in urban environments

within recreational parks. The  $I_{GEO-tot}$  contour map (Fig. 5B) allows to easily recognize the areas which suffer from trace metal pollution. Therefore, this index is a powerful tool to identify local pollution hot spots.



**Figure 5:** A)  $I_{GEO-tot}$  calculated for tree barks . B) Contour  $I_{GEO-tot}$  indices map for Strasbourg-Kehl region (software Aabel 3). Principal freeways are indicated by dotted lines.

#### 4. Summary and conclusion

Trace element concentration triangles allow to distinguish between different industrial emissions and to elucidate the impact of the different emission sources on the tree barks and, therefore, on the studied environments.

According to the  $I_{geo}$  classification the industrial harbor and freeway localities are strongly to excessively polluted. Close to steel plant, thermal power plant and waste incinerators Co, Fe, Cr, Ni and Sn enrichments and close to traffic axes Sb, Sn and Pb enrichments are of importance. Rural areas appear in some cases moderately polluted by U, Co, Pb and Sb which can easily be transported over longer distances. A new powerful pollution index, the total geoaccumulation index ( $I_{GEO-tot}$ ), has been defined which integrates Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Pb As, Sb and Hg and allows to establish a pollution map distinguishing between differently polluted areas. This index is a very powerful tool compared to other methods which only use a single trace metal to draw a geochemical map (de la Rosa et al., 2010) or an isogram map of concentration (Cao et al., 2008). It can also be applied by using other sample material such as mosses, barks, or sediments.

#### Acknowledgements

The technical assistance during tree bark sampling of S. Benarioumlil is gratefully acknowledged. This study has been financially supported by a thesis grant from the "Conseil Régional d'Alsace (France)" to F.G., by PEPS-EDD (Projets Exploratoires Pluridisciplinaires; Département Environnement et Développement Durable), by the city of Kehl (Germany), and by RE.A.L.I.SE (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement; France).

Supporting information: Trace metal concentration table for tree barks are available in annexes.



SI Figure S 1: Al and V geoaccumulation index, in tree barks



SI Figure S 2: Mo, As, Cd and Hg geoaccumulation index, in tree barks


SI Figure S 3: Co, Fe, Cr and Ni geoaccumulation index, in tree barks



SI Figure S 4: Sb, Sn, Pb and U geoaccumulation index, in tree barks

# 5. References

Asmund, G., Nielsen, S.P., 2000. Mercury in dated Greenland marine sediments. Science of the Total Environment 245, 61-72.

Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Hong, S., 1995. Greenland snow and ice cores: unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals. Science of The Total Environment 160-161, 233-241.

Buat-Menard, P., Chesselet, R., 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. Earth and Planetary Science Letters 42, 399-411.

Cao, T., An, L., Wang, M., Lou, Y., Yu, Y., Wu, J., Zhu, Z., Qing, Y., Glime, J., 2008. Spatial and temporal changes of heavy metal concentrations in mosses and its indication to the environments in the past 40 years in the city of Shanghai, China. Atmospheric Environment 42, 5390-5402.

Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. Environmental Science and Technology 43, 5660-5664.

Catinon, M., Ayrault, S., Clocchiatti, R., Boudouma, O., Asta, J., Tissut, M., Ravanel, P., 2009. The anthropogenic atmospheric elements fraction: A new interpretation of elemental deposits on tree barks. Atmospheric Environment 43, 1124-1130.

Duce, R.A., Hoffman, G.L., Zoller, W.H., 1975. Atmospheric Trace Metals at Remote Northern and Southern Hemisphere Sites: Pollution or Natural? Science, New Series 187, 59-61.

Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Arana, G., de Diego, A., Madariaga, J.M., 2010. Risk assessment of trace elements in sediments: The case of the estuary of the Nerbioi-Ibaizabal River (Basque Country). Journal of Hazardous Materials 181, 565-573.

Harmens, H., Norris, D.A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiayenak, Y.,
Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J.A., Frolova, M., Frontasyeva, M.,
González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kvietkus, K., Leblond,
S., Liiv, S., Magnússon, S.H., Maňkovská, B., Pesch, R., Rühling, A., Santamaria, J.M., Schröder,
W., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2010. Mosses as
biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe.
Environmental Pollution 158, 3144-3156.

Hissler, C., Stille, P., Krein, A., Geagea, M.L., Perrone, T., Probst, J.-L., Hoffmann, L., 2008.

Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen Xanthoria parietina. Science of the Total Environment 405, 338-344.

Hofmann, F., Wosniok, W., Siemers, U., Giesemann, A., Duve, M., Bracke, G., 2001. Luftgüte-Rindenmonitoring mit Immissions-Fingerprinting - Ein neues Probenahmegerät und Verfahren zum Biomonitoring von Luftschadstoffen für akkumulierbare Substanzen mit der Möglichkeit des Fingerprintings von Immissionsquellen. ECOMED.

Hong, S., Lee, K., Hou, S., Soon, D.H., Ren, J., Burn, L.J., Rosman, K.J.R., Barbante, C., Boutron, C.F., 2009. An 800-year record of atmospheric As, Mo, Sn, and Sb in central Asia in high-altitude ice cores from Mt. Qomolangma (Everest), Himalayas. Environmental Science and Technology 43, 8060-8065.

Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D., Shotyk, W., 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: Snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. Journal of Environmental Monitoring 7, 1169-1176.

Kulkarni, P., Chellam, S., Fraser, M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. Atmospheric Environment 40, 508-520.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. Environmental Science & Technology 42, 692-698.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. Science of the Total Environment 373, 404-419.

Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., Deminter, J.T., Weinstein, J.P., 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. Environmental Science and Technology 39, 826-836.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Gibbons, W., 2008. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter. Environmental Science and Technology 42, 6502-6507.

Müller, G., 1981. Die Schwermetallbelstung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse:

Eine Bestandsaufnahme. Chemiker Zeitung 105, 156-164.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.

Perrot, V., Epov, V.N., Valentina, M.V.P., Grebenshchikova, I., Zouiten, C., Sonke, J.E., Husted, S., Donard, O.F.X., Amouroux, D., 2010. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal - Angara River using Hg isotopic composition. Environmental Science and Technology 44, 8030-8037.

Querol, X., Alastuey, A., De La Rosa, J., Sánchez-De-La-Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. Atmospheric Environment 36, 3113-3125.

Reimann, C., Caritat, P. de, 2000. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. Environmental Science & Technology 34, 5084-5091.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. Science of the Total Environment 337, 91-107.

de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Stein, A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). Atmospheric Environment 44, 4595-4605.

Rose, J., Hutcheson, M.S., West, C.R., Pancorbo, O., Hulme, K., Cooperman, A., Decesare, G., Isaac, R., Screpetis, A., 1999. Fish mercury distribution in Massachusetts, USA lakes. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 1370-1379.

Rühling, Å., Tyler, G., 2004. Changes in the atmospheric deposition of minor and rare elements between 1975 and 2000 in south Sweden, as measured by moss analysis. Environmental Pollution 131, 417-423.

Sandroni, V., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. Talanta 60, 715-723.

Selig, U., Leipe, T., Dörfler, W., 2007. Paleolimnological records of nutrient and metal profiles in prehistoric, historic and modern sediments of three lakes in North-eastern Germany. Water, Air, and Soil Pollution 184, 183-194.

Senhou, A., Chouak, A., Cherkaoui, R., Moutia, Z., Lferde, M., Elyahyaoui, A., El Khoukhi, T., Bounakhla, M., Embarche, K., Gaudry, A., 2002. Sensitivity of biomonitors and local variations of element concentrations in air pollution biomonitoring. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 254, 343-349.

Shotyk, W., Chen, B., Krachler, M., 2005. Lithogenic, oceanic and anthropogenic sources of atmospheric Sb to a maritime blanket bog, Myrarnar, Faroe Islands. Journal of Environmental Monitoring 7, 1148-1154.

Simonetti, A., Gariépy, C., Carignan, J., 2003. Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. Atmospheric Environment 37, 2853-2865.

Sundar, S., Chakravarty, J., 2010. Antimony toxicity. International Journal of Environmental Research and Public Health 7, 4267-4277.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews of Geophysics 33, 241-265.

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. Helgolander Meeresunters 33, 566-575.

Toutain, J.P., Sortino, F., Reynier, B., Dupre, B., Munoz, M., Nonell, A., Polve, M., Do Vale, S.C., 2003. A new collector for sampling volcanic aerosols. Journal of Volcanology and Geothermal Research 123, 95-103.

Yang, H., Rose, N., 2005. Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. Environment International 31, 63-75.

# **Chapitre 5**

Assessment of atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring.

Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing.

Ce dernier chapitre concernant le bio-monitoring se réfère cette fois au traçage isotopique avec le Sr, Nd et Pb. Les cendres des filtres placées en sortie de cheminées des principales sources de la zone d'étude ont pour la plupart été analysés et vont permettre l'identification de l'origine de la contamination relevées dans les écorces.

Les isotopes du Pb, longtemps étudiés dans les problématiques environnementales en raison de l'utilisation d'essence au plomb jusque dans les années 90, sont ici utilisés pour définir quels sites portent encore l'empreinte de cette contamination passée. De cette manière, ils sont de bons indicateurs pour évaluer le temps de résidence des particules dans l'écorce par comparaison avec les données actuellement mesurées dans l'air. Les isotopes du Sr et Nd sont quant à eux performants pour tracer les émissions industrielles, en particulier celles de l'aciérie.

Ce travail consiste principalement à élaborer des cartes de distribution de la variation des rapports isotopiques dans la zone d'étude. Cette méthode, possible grâce à un échantillonnage assez dense, contribue à détecter les zones où les concentrations en métaux sont moins importantes. Par ailleurs ces cartes sont un outil fiable pour localiser l'étendue de telles ou telles émissions malgré le nombre important d'industries installées dans la zone portuaire.

Finalement, une approche combinant l'étude des métaux précédemment exposée et les isotopes révèle de manière précise quels sont à l'échelle d'une ville les sites les plus affectés par la pollution atmosphérique.



**Chemosphere (2012)** 86, 641-647



# Assessment of atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring. Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing.

# Florence Guéguen<sup>1,2</sup>, Peter Stille<sup>1\*</sup>, Majdi Lahd Geagea<sup>3</sup>, Thierry Perrone<sup>1</sup>, François Chabaux<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire D'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), (Université de Strasbourg, EOST, UMR 7517 CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

<sup>2</sup>Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Laboratoire Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515 CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

<sup>3</sup>Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada K7L 3N6

# Abstract

The harmful effect of manmade particles on natural processes and human health is documented by a large number of studies showing a positive correlation between particulate matter (PM) concentration and health effects. Diminution of this health risk necessitates among others the precise knowledge of the particle sources, their physical and chemical properties and their dissemination in the environment. Pb isotope ratios have been successfully used during the past decades as tracers of anthropogenic Pb disseminated in the biosphere. Here we show that tree bark biomonitoring with lead (Pb), strontium (Sr) and neodymium (Nd) isotope ratios as tracers allow a thorough analysis of the impacts of industrial and other anthropogenic emissions on the urban environment. This is the first comprehensive multi-isotope tracer study of atmospheric pollution in an urban environment allowing to identify and to integrate the different plume paths of emissions in a digital map system. This innovative approach might become an important tool for environmental management and policy-making processes dealing especially with risks and surveillance of air quality in the urban environment.

**Keywords** : tree bark biomonitoring, trace metals, Sr-Nd-Pb isotopes, air pollution, tracing, industrial sources, traffic

\* Corresponding author: Peter Stille

Tel.: +33 368850434; Fax: +33 368850402

E-mail address: pstille@unistra.fr (P. Stille), fgueguen@unistra.fr (F. Guéguen)

## 1. Introduction

Geoaccumulation indices (Igeo) (Müller, 1981) derived from trace metal concentrations in tree barks allow to analyse the degree of past pollution of a studied site. However, they do not allow to discriminate between various sources of pollution. Pb, Sr, Nd, C isotopes ratios, however, are appropriate tools to identify different sources of pollution in soil, barks, water and atmospheric dust (Monna et al., 1997; Widory et al., 2004, 2010; Grousset and Biscaye, 2005; Hissler et al., 2008; Lahd Geagea et al., 2008a; Sivry et al., 2008). With the development of a new generation of mass spectrometers (MC-ICP-MS, see below), new isotopic systems have been tested to trace sources of pollution (e.g. Zn, Cd) (Cloquet et al., 2006a; Shiel et al., 2010). Pb isotope ratios are powerful tracers of leaded gasoline in the environment (Bollhöfer and Rosman, 2001; Martínez Cortizas et al., 2002). Since it was banned in Europe in 2000, Pb isotope ratios of airborne particles tend towards more industrial ratios (Monna et al., 1997). However, Pb isotopes alone do not allow to clearly distinguish between different industrial emissions (Grobéty et al., 2010). It has been shown that especially the combination of Sr, Nd and Pb isotope ratios is a powerful tool to discriminate between traffic and industrial emissions such as those from smelters, steel plants, coal and wood burning (Lahd Geagea et al., 2008a). Other isotopic ratios such as C isotopes are still used to differentiate between various organic sources such as diesel emissions (Widory et al., 2004). Zn isotope determinations have been more recently performed on lichens and ombrotrophic peat cores to monitor atmospheric depositions in urban and rural environments and to observe isotopic fractionation especially close to smelting emissions (Cloquet et al., 2006a,b; Shiel et al., 2010; Dolgopolova et al., 2006; Franssens et al., 2004; Mattielli et al., 2009; Weiss et al., 2007).

In the present study, Sr-Nd-Pb isotopes ratios were determined on tree bark samples which have been previously analyzed for trace elements and PCB's (Guéguen et al., 2011). The aim of this bark-biomonitoring was to identify main sources of pollution in the urban environment of the cities of Strasbourg and Kehl, situated in the Rhine Valley, on both sides of the Rhine River. This region suffers from substantial air pollution due to the topography of the Rhine Valley, which provides an adverse situation in respect of ventilation and dispersion of pollutants (Lahd Geagea et al., 2008b). The specific topography forces the winds in SW-NE direction. The industrial harbors of the two cities accommodate: a steel plant (SP), a thermal power plant (TPP), a bio-mass heating power station (BHPS), a paper producer (PP), chemical and domestic waste incinerators (CWI and DWI). Sr, Pb and Nd isotopic distribution maps will be presented to illustrate different polluting emissions paths and the atmospheric depositions in urban environment of the cities of Strasbourg and Kehl.



**Figure 1:** Map showing sampling sites of tree barks (circles) and industrial sites (triangles). **CWI:** chemical waste incinerator, **DWI:** domestic waste incinerator, **TPP:** thermal power plant, **SP:** steel plant, **BHPS:** bio-mass heating power station, **OR:** oil refinery, **PP :** paper producer.

## 2. Materials and methods

## 2.1. Sampling sites

Barks of mainly Tilla tree were collected in industrial, urban and rural areas of the cities of Strasbourg and Kehl (Fig.1). Two samples are from remote environments (#34 and #65) in the Vosges Mountains. The patented drill used for sampling (Hofmann et al., 2001) allows to collect only the outer thin layer of bark (<1 mm) where airborne particles are trapped in the bark structure. All trees were sampled at 150 - 200 cm height above ground. The bark sampling has been performed during dry periods in spring, summer and autumn. Barks were taken all around the tree in order to avoid sampling of only the prevailing wind direction.

#### 2.2. Microwave acid digestion of tree bark

Barks were dried at 60 °C and kept in pre-cleaned plastic flask. 5 mL sub-boiled HNO3 was added to a 100 mg sample in a Teflon vessel (liners). The samples were kept at room temperature in closed liners overnight. Before digestion with a microwave ANTON PAAR MW3000, 2 mL of HF suprapur was added to the sample. Microwave power program was adapted (Sandroni, 2003) as follows: 2 min at 250 W, 250 to 400 W in 2 min, 400 to 650 W in 4 min, 650 W during 30 min and decrease to 0 W in 15 min. After digestion and evaporation, 1 mL of  $HClO_4$  (11.7 M) was added to the sample and heated at 150 °C during one day. Then the sample was ready for chromatography necessary to separate Sr, Nd and Pb for isotope measurements by MC-ICP-MS and TIMS.

# 2.3. Chemical separation of Sr, Pb and Nd

Sr, Pb and Nd were separated from other elements by extraction chromatography on Eichrom Sr Spec, TRU Spec and Ln Spec resins (Pin and Santos Zalduegui, 1997; Deniel and Pin, 2001). The chemical separation was validated with various standard (NBS 981, BCR-1) and sample tree bark duplicate measurements. The Sr and Pb isotopic compositions of samples #2 to #48 were measured by TIMS (VG Sector) and their Nd isotopic composition was determined by MC-ICPMS (Nu-Instruments) (Lahd Geagea et al., 2007). Sr isotopic composition of samples #50 - #84 was measured by TIMS (Triton-Thermo Scientific) and their Pb and Nd isotopic composition were measured on a Neptune-Thermo Scientific MC-ICPMS under dry plasma conditions using a membrane desolvator (Apex, CPI International). NBS 987 measured during the same period yields a  $^{87}$ Sr/<sup>86</sup>Sr ratio of 0.710250 ± 0.000008 (2 $\sigma$ , n=19). <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd isotopic ratio determined on a in-house Nd standard yields 0.51172 ± 0.00002 (2 $\sigma$ , n=29) corresponding to a value for the La Jolla standard of 0.51184 ± 0.00001 (2 $\sigma$ , n=7). For Pb isotopic ratios, instrumental mass fractionation was monitored and corrected online using a SRM 997 Tl standard (White et al., 2000). NBS 981 Pb standard yielded

mean values of  ${}^{208}Pb/{}^{206}Pb=2.1661\pm0.0004$  (2 $\sigma$ , n=12),  ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb=16.931\pm0.004$  (2 $\sigma$ , n=12) and  ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb=1.0935\pm0.0001$  (2 $\sigma$ , n=12). The procedural blanks were 0.35 ng, 0.125 ng and 0.005 ng for Pb, Sr and Nd, respectively.

# 3. Results and discussion

## 3.1. Sr, Nd, Pb isotope ratios

Very recent studies on dusts from filter units of different industries in the urban environment of Strasbourg and Kehl have shown that not only Pb but also Sr and Nd isotopic ratios are excellent fingerprints for anthropogenic particle sources and, thus, allow to distinguish between "natural" and manmade PM (Lahd Geagea et al., 2008a). However, compared with Pb, Sr and Nd isotope ratios allow much better to distinguish between the different sources of the the industry-derived PM (Lahd Geagea et al., 2008a; Grobéty et al., 2010). A compilation of the isotopic signatures of the different sources potentially impacting the environment and contributing to the isotopic composition of PM in the here studied urban environment are given in Table 1. Isotopic ratios measured in tree barks are given in Supporting Information SI table 1.

	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	ε <sub>Nd</sub>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
TPP *	0.71241	-11.9	1.1528**
CWI	0.71099	-8.4	1.1468**
DWI *	0.70953	-9.7	1.1523**
SP *	0.70904	-17.5	1.1512**
PP	0.70992	-9.1	1.1621
chimney soot	0.71428	-11.2	1.1659
dust (agriculture)	0.72326	-9.5	1.1798
soot diesel (2005) *	0.70871	-6.0	1.1596**
soot gasoline (2005) *	0.70881	-6.9	1.0898**
Uncertainties 2 <sub>5</sub>	0.00001	0.4	0.0001 0.0006**

\*Lahd Geagea et al., (2008)

\*\* measurements with TIMS. Others Pb isotopic ratios measured with MC-ICP-MS.

# Table 1: Sr, Nd and Pb isotopic compositions of principal sources

The <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb and <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb of the tree bark samples define a linear array (Figure 2A). The industrial filter dust of CWI, DWI, TPP and SP have very similar Pb isotopic compositions and plot at the upper end of the mixing line. Lowest Pb isotope ratios manifest in samples from rural environments and collected close to freeways. These samples have Pb isotopic compositions close to those of leaded gasoline, which was in use before it was banned in 2000. Rural samples but also

samples from a remote area (BKG) don't show the Pb isotopic signature of the upper continental crust (UCC) (Stacey and Kramers, 1975) but still carry old gasoline derived Pb. This confirms that the residence time of Pb in the bark is >10 years.

The  $\varepsilon_{Nd}$  vs. <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb relationships in tree barks allow to recognize four different important groups of emission sources (Figure 2B). The industrial emitters represent two of them. Lowest  $\boldsymbol{\epsilon}_{_{Nd}}$  values have been found in steel plant filter dust (-17) and highest values in filter dust of CWI and DWI (-10). Slightly lower is the ENd value of filter dust from the TPP (-12). However, all of them have very similar Pb isotopic composition with <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratio scattering around 1.15. Soil dust from the Rhine valley is considered to represent the isotopic composition of the "natural" source dust component. It has a comparatively high  $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb ratio (1.18) but an  $\varepsilon_{_{Nd}}$  value similar to those of the waste incinerators. Gasoline soot in use before 2000 and, therefore, before the ban of leaded gasoline, has very low <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios (1.08) (Monna et al., 1997; Lahd Geagea et al., 2008a).

Sr isotopes allow a better discrimination between industrial sources than Pb isotopes as shown in the  $\varepsilon_{Nd}$  vs  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr diagram (Figure 2c). The steel plant has not only lowest  $\varepsilon_{Nd}$  values but also lowest  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr ratios (0.70904). The Sr isotopic compositions of CWI and DWI are 0.711 and 0.7095 respectively, and different from that of SP. Most of the northern harbor samples plot in between SP and CWI values. Samples from the southern harbor scatter around values of the DWI. Ash from coal combustion and filter ash from the TPP have even higher  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr ratios of 0.714 and 0.7124, respectively. Less polluted tree bark samples from remote areas (BKG) have much higher  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr ratio



**Figure 2:** Isotope diagrams of **A**)  $^{208}$ Pb/ $^{204}$ Pb vs  $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb, **B**)  $\epsilon_{Nd}$  vs  $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb and **C**)  $\epsilon_{Nd}$  vs  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr in tree barks.

of 0.7218 close to the soil dust <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr value of 0.7233 ("natural end member"). Also the samples from the rural environments are dominated by traffic, industry-derived and "natural" Sr.

# 3.2. Sr, Pb and Nd isotopic distribution maps

The isotope ratios are plotted as a function of the corresponding sampling sites on maps using a colour scale for the isotopic compositions. Figure 3a shows the distribution of the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotopic ratios in the urban and industrial environment of Strasbourg-Kehl. The 87Sr/86Sr isotopic ratios of industrial emissions range between 0.7124 (TPP; burning industrial and chemically treated wood) and 0.709 (SP). Diesel and gasoline soot have comparatively low <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios of 0.7087 and 0.7088, respectively. Wood soot from a domestic chimney in the neighbouring black forest is similar to that of the wood burning power plant, with a rather high <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio of 0.7143. Even higher is the Sr isotopic composition of agricultural soil dust (0.7233). It can be seen that the Sr in the city of Strasbourg shows gasoline and diesel signatures and, therefore, is mainly traffic-derived. Similarly, traffic derived Sr emissions are still observable 4 km north of Strasbourg around the oil refinery of Reichstett (OR). The eastern boundary of these traffic emissions is the river Rhine burdened by an important ship traffic. The easternmost part of the city of Strasbourg, situated on the left side of the river Rhine and south-west of the northern harbor of the city of Kehl, is characterized by a slightly higher Sr isotopic composition (0.71) due to admixture of industrial Sr from the harbor. East of the city of Kehl and outside of the urban and industrial environments the Sr isotopic composition increases again (>0.714) and points to admixtures of soil dust from agricultural activities.

The <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotopic compositions are shown in Figure 3B. For industrial emissions, the <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios range between 1.146 (chemical waste incinerator; CWI) and 1.162 (PP). Similar isotope ratios have also been found for other waste incinerators in France (Carignan et al., 2005). Soil dust Pb has a <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratio of 1.18 and is, therefore, slightly higher than industrial Pb values. Gasoline soot from a car exhaust pipe has a <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratio of 1.09 and is similar to values found in car exhaust pipes in 1993 in Switzerland ranging between 1.09 and 1.25 (Hansmann and Köppel, 2000). Gasoline in use between 1995 and 1997 has similar Pb isotopic compositions (Monna et al., 1997; Chiaradia and Cupelin, 2000). The map clearly shows that, similar to Sr, the Pb pollution in the urban environment of Strasbourg is mainly traffic-derived and the river seems to be the boundary of traffic emissions to the east. Between Strasbourg and the oil refinery (OR) situated 4 km north of the city centre, the Pb from traffic pollution is still observable. It is also clear that the south of the urban environment is predominantly influenced by Pb from traffic emissions. Industrial Pb emissions (probably from DWI and PP) dominate the southern harbor of Strasbourg to the north of the domestic waste incinerator (DWI) and close to the river Rhine, as well as, also regions north-east of Strasbourg on the left side of the river. The city of Kehl, however, is dominated by a mixture of Pb derived

from industries and traffic as indicated by the intermediate <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotope ratios scattering around 1.141. Within the big industrial emission plume to the north of Strasbourg and close to the left side of the Rhine one identifies the small emission plume path of the chemical waste incinerator (CWI).



**Figure 3:** Industrial and traffic emissions derived from Sr, Pb and Nd isotopic compositions of tree bark. Principal freeways are indicated by dotted lines. Contours of agglomerations are plotted in full line. A) Distribution of the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotope ratios. B) Distribution of the <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotope ratios. C) Distribution of the <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd isotope ratios expressed as  $\varepsilon_{Nd}$  values. D) Detail of the northern harbor. Principal emission plumes elucidated by the  $\varepsilon_{Nd}$  values. PP filter dusts have Pb isotopic ratios higher than those observed for tree barks (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb: 1.1621). Diesel and gasoline soot have lower <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (<0.7088), higher  $\varepsilon_{Nd}$  values (>-6.9), and higher, respectively lower <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb (1.159/1.089). The software used: Aabel 3.

Important for the distinction of especially industrial emissions are the <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd isotope ratios presented as  $\varepsilon_{Nd}$  values (DePaolo and Wasserburg, 1976) (Figure 3C). Again, one recognizes that the Nd isotopic composition of tree bark samples from the urban centre of Strasbourg are dominated by traffic emissions ( $\epsilon_{Nd}$ : -6 to -7). The domestic waste incinerator (DWI) to the south of Strasbourg with slightly lower Nd isotopic compositions ( $\varepsilon_{Nd}$ :-9.7) allows the recognition of a weak emission plume in south-west direction. This emission plume nearly disappears in north-east direction, due to admixture of Nd from dominating traffic emissions and/or emissions from the paper production plant with slightly higher  $\varepsilon_{Nd}$  value (-9.1). The emission plume path of the chemical waste incinerator (CWI), with an even higher  $\varepsilon_{Nd}$  value (-8.4), excludes any contribution to the here observed Nd isotopic composition. An  $\varepsilon_{Nd}$  value of -12 occurs in the agricultural environment around the refinery in a radius of 2 to 4 km. However, soil dust from agricultural activities in this region has an  $\varepsilon_{Nd}$  value of -9.5 (Table 1). No sample from the refinery, which has been very recently closed, was available during the sampling period; nevertheless the  $\varepsilon_{Nd}$  distribution around this plant might suggest that the Nd is refinery-derived. Zooming on the northern harbor allows the recognition of different emission plumes (Figure 3D). Especially noticeable is the steel plant emission ( $\varepsilon_{Nd}$  of SP:-17). This emission plume tends mainly in a north-eastern direction (prevailing wind direction) and is surrounded by several halos with higher Nd isotopic compositions. One km from the source, the Nd isotopic signature of the steel plant is still recognizable; but is influenced by mixing with Nd from other sources having higher Nd isotopic compositions (Figure 3D). These sources might be soil dust ( $\varepsilon_{Nd}$ :-9), traffic emissions ( $\epsilon_{_{Nd}}$  of gasoline and diesel:-6 to -7) or emissions of the neighbouring thermal power plant ( $\epsilon_{_{Nd}}$  of TPP: -12). To the south vicinity of the steel plant, the signal appears to be yet further influenced with another source. The thermal power plant is situated only 1 km southwest of the steel plant and still surrounded by its emission plume. The thermal power plant  $\varepsilon_{Nd}$  value (-12), however, appears as a small spot between the two plants but tends also as a plume in a northern direction where it covers parts of a suburb of the city of Strasbourg and in a north-eastern direction where it superimposes the steel plant emission plume. To the north of the chemical waste incinerator ( $\varepsilon_{Nd}$  of CWI: -8.4) the thermal power plant emission plume (already observed from the <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios), overprints the emissions of the incinerator. The emission plume of the chemical waste incinerator is comparatively small probably due to the low height of its chimneys reaching tree-top elevation of the neighbouring forest. It appears that neither the Nd emissions of the thermal power plant nor those of the steel plant regularly reach the city of Kehl and that the Nd isotopic composition of tree bark in the city centre of Kehl is the result of mixing of industry- and traffic- derived Nd.

## **3.3.** Combination of trace metals and isotope ratios

In order to get combined information on the impact of pollution in the different urban environments from Nd isotopes and trace metal concentrations in tree barks,  $\varepsilon_{Nd}$  values and the total

geoaccumulation indices ( $I_{GEO-tot}$ ) have been plotted in a tri-dimensional diagram with geographical coordinates (X, Y axes),  $I_{GEO-tot}$  (Z-axis) and  $\varepsilon_{Nd}$  values (colours) (Figure 4).



**Figure 4:** 3D-plot of geographical coordinates (X,Y axis) and total geoaccumulation index (Z axis). Colors represent the  $\varepsilon_{_{Nd}}$  variations. The software used: Aabel 3.

The I<sub>GEO-tot</sub>, developed in Guéguen et al. (see part I) allows to characterize the degree of trace metal pollution (Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Pb As, Sb and Hg) of a observed site by comparison with a weakly polluted reference site (sample #77). High I<sub>GEO-tot</sub> values (>3) corresponding to high pollution class were found in the northern industrial harbor close to SP (peak 1) and TPP (peak 2), and in the southern harbor close to PP (peak 3) and DWI (peak 4). A smaller I<sub>GEO-tot</sub> value of about 2 (peak 6) has been found close to the refinerery (OR). Tree barks from traffic axes (peak 5) were contaminated in various metals too. The city of Strasbourg clearly suffers from inorganic pollution along big avenues and close to traffic burden freeways. Around the TPP and SP, the  $\varepsilon_{Nd}$  of these last industries highlight the different sources of contamination. The south of Strasbourg and Kehl area and the eastern and north-western agricultural regions appear to be less contaminated. The

main polluted sites were found to be very close to their sources, and the isotopic signal disappears quickly with decreasing trace metal concentration. Thus, this type of data presentation by combining the  $I_{GEO-tot}$  with isotopic tracers is very powerful for pollution impact analysis. However, this method necessitates a high number of samples in order to yield a representative distribution of the pollution on the map.

# 4. Conclusion

The isotope maps including Sr, Nd and Pb emphasize that isotope tree bark biomonitoring allows for a precise analysis of traffic- and industry- derived pollution in the urban environment. Most of the observed plume paths of emissions reflect the principal south-southwest and less dominant north-northeast wind directions. The quality of the identification of the different emission plumes-paths on the map depends of course on the representative sampling around the sources.

# Acknowledgements

The technical assistance of S. Benarioumlil is gratefully acknowledged. This study has been financially supported by a thesis grant from the "Conseil Régional d'Alsace (France)" to F.G., by PEPS-EDD (Projets Exploratoires Pluridisciplinaires; Département Environnement et Développement Durable), by the city of Kehl (Germany), and by RE.A.L.I.SE (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement; France).

# Supporting information

Tables given the isotopic ratios in tree barks are available in « Annexes » of this manuscript.

## 5. References

Bollhöfer, A., Rosman, K.J., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. Geochimica and Cosmochimica Acta 65, 1727-1740.

Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., Le Forestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: Implications for atmospheric lead source tracing. Environmental Science and Technology 39, 2018-2024.

Chiaradia, M., Cupelin, F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): Comparison of anthropogenic versus natural processes. Atmospheric Environment 34, 959-971.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006b. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. Atmospheric Environment 40, 574-587.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006a. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. Environmental Science and Technology 40, 2525-2530.

Deniel, C., Pin, C., 2001. Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. Analytica Chimica Acta 426, 95-103.

DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. Geophys. Res. Lett. 3, PP. 249-252.

Dolgopolova, A., Weiss, D.J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C.J., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka-Spokoinoe mining site (Russia). Applied Geochemistry 21, 563-579.

Franssens, M., Flament, P., Deboudt, K., Weis, D., Perdrix, E., 2004. Evidencing lead deposition at the urban scale using « short-lived » isotopic signatures of the source term (Pb-Zn refinery). Atmospheric Environment 38, 5157-5168.

Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., Stille, P., 2010. Airborne Particles in the Urban Environment. Elements 6, 229-234.

Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. Chemical Geology 222, 149-167.

Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2011. Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence. Chemosphere 85, 195-202.

Hansmann, W., Köppel, V., 2000. Lead-istopes as tracers of pollutants in soils. Chemical Geology 171, 123-144.

Hissler, C., Stille, P., Krein, A., Geagea, M.L., Perrone, T., Probst, J.-L., Hoffmann, L., 2008. Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen Xanthoria parietina. Science of the Total Environment 405, 338-344.

Hofmann, F., Wosniok, W., Siemers, U., Giesemann, A., Duve, M., Bracke, G., 2001. Luftgüte-Rindenmonitoring mit Immissions-Fingerprinting - Ein neues Probenahmegerät und Verfahren zum Biomonitoring von Luftschadstoffen für akkumulierbare Substanzen mit der Möglichkeit des Fingerprintings von Immissionsquellen. ECOMED.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008a. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. Environmental Science & Technology 42, 692-698.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., Aubert, D., 2008b. Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps. Applied Geochemistry 23, 1703-1714.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. Science of the Total Environment 373, 404-419.

Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Weiss, D., Cheburkin, A., 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. The Science of The Total Environment 292, 33-44.

Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km

radius of a Pb-Zn refinery. Atmospheric Environment 43, 1265-1272.

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. Environmental Science and Technology 31, 2277-2286.

Müller, G., 1981. Die Schwermetallbelstung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse: Eine Bestandsaufnahme. Chemiker Zeitung 105, 156-164.

Pin, C., Santos Zalduegui, J.F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. Analytica Chimica Acta 339, 79-89.

Sandroni, V., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. Talanta 60, 715-723.

Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. Science of the Total Environment 408, 2357-2368.

Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. Chemical Geology 255, 295-304.

Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a twostage model. Earth and Planetary Science Letters 26, 207-221.

Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Arnold, T., Nieminen, T.M., 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 3498-3517.

White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chemical Geology 167, 257-270.

Widory, D., Liu, X., Dong, S., 2010. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing. Atmospheric Environment 44, 3679 - 3687.

Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, C., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. Atmospheric Environment 38, 953-961.

# **Chapitre 6**

Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs.

A près avoir qualifié la pollution passée à l'aide des écorces d'arbres, ce chapitre traite l'étude de la pollution actuelle à l'aide de capteurs passifs. Il présente les résultats obtenus pour les PCDD/Fs et PCBs mesurés sur la période 2009-2010 dans la région de Strasbourg et Kehl et à Aubure dans la Forêt des Vosges. Peu de données existent sur la contamination actuelle en PCBs de l'air en France et ces résultats donnent une indication pour une ville de taille assez grande, située à proximité d'un port industriel.

Différents capteurs ont été placés pendant plus d'un an pour des périodes de 4 semaines en milieu rural, urbain, et dans la zone portuaire de Kehl. Le suivi sur plusieurs mois de la teneur en PCB dans l'air aux sites permanents permet d'établir des valeurs moyennes de concentration dans la région. Les valeurs moyennes mesurées en milieu urbain et rural sont très proches de celles mesurées dans la zone industrielle. Par contre, la moyenne mesurée en milieu forestier à Aubure est significativement plus faible. Afin de comparer nos valeurs avec celles de la littérature, une calibration des capteurs a été réalisée sur plusieurs campagnes menées en hiver et au printemps.

Dans le chapitre concernant les PCBs dans les écorces (chapitre 3), quelques concentrations élevées ont été mesurés dans certains sites. En comparant avec les concentrations mesurées actuellement dans l'air, il est possible d'identifier si l'intégration des polluants dans les écorces est plutôt le résultat d'un événement passé ou actuel.

# Article en préparation

# Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs.

Florence Guéguen<sup>1,2</sup>, Maurice Millet<sup>1\*</sup>, Peter Stille<sup>2</sup>

1 Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère – Laboratoire Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse – (UMR 7515 CNRS – Université de Strasbourg) – 1, rue Blessig – 67084 Strasbourg cedex – France

2 Laboratoire D'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) – (UMR 7517 CNRS-Université de Strasbourg) – 1, rue Blessig – 67084 Strasbourg cedex – France

# Abstract

Polychlorinated biphenyls PCBs and polychlorinated dibenzo-dioxin and furan PCDD/F concentrations in the atmosphere were analyzed using passive air samplers (PAS) close to the Rhine River between France and Germany. Collectors were placed in industrial, urban, rural and remote areas (Vosges Mountains) between March 2009 and August 2010 and the mean PCB concentrations (sum of 22 congeners) were 3.3 ng PAS-1d-1, 3.9 ng PAS-1d-1, 4.1 ng PAS-1d-1, and 1.4 ng PAS-1d-1 respectively. Two events during the sampling period were observed in April 2009 and February-March 2010 with highest PCB concentrations found in the industrial area (19.6 ng PAS-1d-1). PCDD/F level were measured during these periods and the maximum concentration observed was from 37.5 fg WHO PAS-1d-1. Calibration of PAS allowed to evaluate PCB concentrations in the range of 0.16-1.99 ng.m-3, 0.06-1.71 ng.m-3 and 0.005-0.55 ng.m-3 in industrial, urban and remote areas, respectively.

Keywords: PCBs, PCDD/Fs, passive air samplers, industrial emissions.

<sup>\*</sup> Corresponding author:

Tel.: +33 368850422; Fax: +33 368850402

E-mail address: mmillet@unistra.fr (M. Millet)

#### 1. Introduction

The Stockholm convention classified Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-dioxins and furans (PCDD/Fs) as persistent organic pollutants (POPs). They are dispersed in the atmosphere and increasingly enriched in the biosphere since the beginning of the last century due to human activities. The northern hemisphere was more contaminated than other regions of the world (Wagrowski and Hites, 2000). POPs have been observed in trace concentrations even in polar areas (Stern et al., 1997). The atmospheric concentration levels of PCBs can be high and range for instance from 0.42 ng.m<sup>-3</sup> to 8.31 ng.m<sup>-3</sup> in Chicago (Tasdemir et al., 2004), 0.15 ng.m<sup>-3</sup> to 1.17 ng.m<sup>-3</sup> in Paris (Blanchard et al., 2006) and 0.16 ng.m<sup>-3</sup> to 2.72 ng.m<sup>-3</sup> in south China (Chen et al., 2009). The Bayer AG (Germany) and Prodelec (France) have been the most important PCB producers (chlophen and pyralene, respectively) during the past (de Voogt and Brinkman, 1989). PCBs in dated lake sediments are witnesses of these activities (Zennegg et al., 2007). Thus, PCBs are ubiquitous contaminants of the biosphere due to their significant production until they became banned at the end of 1980 and important quantities of these products can still be found in old electrical equipment (transformers....). Otherwise, POPs can still be emitted by industries and other human activities with especially PCB and PAH emissions from vehicles and residential heating facilities (Cooper et al., 1996; Lohmann et al., 2000; Biterna and Voutsa, 2005). Thus, although these compounds have been banned or restricted, they are still largely present in particular in urban and industrial environments and, therefore, generate still a considerable concern for the potential risks associated with these emissions. Consequently, the survey of such environments with respect to such emissions is of importance and allow to assess the human exposure to these hazardous pollutants and the health risks of the population.

The urban and industrial environments of the neighboured cities of Strasbourg (France) and Kehl (Germany) situated on both sites of the Rhine river have been chosen in order to monitor PCB and PCDD/F concentrations in the atmosphere over the period of one year. This region suffers from substantial air pollution due to road and river transport and due to the presence of different industrial sites along the Rhine river including steel- and thermal power plants, chemical and domestic waste incinerators and other chemical industries. All of them are potential PCB and PCDD/F emitters (Wang et al., 2003; Choi et al., 2008; Onofrio et al., 2010). Moreover, the topography of the Rhine Valley between Vosges Mountains and Black Forest provides a particularly unfavourable situation in respect of ventilation and dispersion of the pollutants. Predominant wind directions are SW-NE. Recent studies using tree barks as biomonitors and Pb, Sr and Nd isotope ratios, trace element distribution patterns and PCB-PCDD/F concentration data allowed to identify sources and to trace plumes of pollutant emissions in the field (Lahd Geagea et al., 2007, 2008; Guéguen et al., 2011). Atmospheric measurements of POPs in Europe point to high levels of PCBs around the here studied area, even in

remote areas such as the Vosges Mountains and Black Forests (Western and eastern) (Halse et al., 2011).



**Figure 1:** Map showing sampling site of PAS (circles) and industrial sites (triangles). **CWI**: chemical waste incinerator. **DWI**: domestic waste incinerator. **TPP**: thermal power plant. **SP**: steel plant. **BHPS**: bio-mass heating power station. **PP**: paper producer. **OR**: oil refinery .

In the present study passive air samplers (PAS) were used which were developed to ease the monitoring of atmospheric pollutants. As they do not need electrical equipment and allow to collect during several weeks, PAS are particularly helpful for survey field work. Several techniques were used to collect air samples: XAD-2 resin, polyurethane foam PUF and semipermeable membrane devices SPMD (Mari et al., 2008a; Schuster et al., 2010; Halse et al., 2011). The XAD-2 resin, a styrene-divinylbenzene copolymer which has lipophilic properties and accumulates PCBs and PCDD/Fs with time (Klánová et al., 2006) has been chosen in this study.

# 2. Materials and methods

### 2.1. Chemical reagents and standard solutions

Methylene chloride and n-hexane of HPLC grade (Prolabo; France) and ultrapure water (Milli-Q water system, Millipore, France) have been used for analysis. Standards of individual octachloronaphtalene (internal standard) and PCBs (18, 28, 31, 44, 52, 70, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 149, 153, 156, 157, 180, 167, 169, 189) (> 99% purity) were supplied from Sigma-Aldrich (L'Isle d'Abeau, France) and Cluzeau Info Labo (France), respectively.

A stock solution (1 g  $L^{-1}$ ) was prepared for each PCB with n-hexane and a mixture solution of each congener was prepared in n-hexane for analysis. The stock solution of octachloronaphtalene was prepared in acetonitrile.

# 2.2. Sampling sites

Atmospheric samples (n = 80) were collected between March 2009 and June 2010 in Strasbourg (France) and Kehl (Germany) in order to determine the PCB baseline concentration in the atmosphere of this urban environment and to detect concentration peaks due to unwanted industrial emissions, great fires etc. This sampling area on both sites of the river Rhine is situated in the Rhine valley, and corresponds to an agglomeration of 450,000 inhabitants. Potential sources in the industrial harbour and the petrol harbour (PH) are steel plant (SP) (production 1,9 Mt y<sup>-1</sup>), thermal power plant (TPP), bio-mass heating power station (BHPS) (burning of wood pellets/dust 12 t h<sup>-1</sup>), chemical waste incinerator (CWI) and domestic waste incinerator (DWI) (350,000 t y<sup>-1</sup>). PCBs were collected in the cities of Strasbourg and Kehl and in the industrial harbour. Sampling sites are shown in Figure 1. Sampling sites K1, A1 and S1 were operating during 10 months. These sites are located around the industrial Rhine harbour, in the center of the city of Strasbourg (40m above ground; Institute) (S1), Kehl city centre (K1) and in a garden of a rural site (village of Auenheim) at the northeast of the industrial area (A1). On all other sites of the urban environment, the collection time was shorter

(one to three months). The distance between the city centres of Strasbourg and Kehl and the industrial harbour is < 4km.

The baseline concentration of PCBs in the atmosphere of a remote environment was quantified during one year with samplers installed in the Vosges Mountains (Strengbach forested catchment: alt. 1,000m) (Lahd Geagea et al., 2008) not shown on the map. At this site, samples (BKG) were taken during 14 months. The exposure time for one sample was fixed to one month.

# 2.3. Calibration of XAD-2 passive samplers

Collectors used during this study were similar to those designed and described by (Wania et al., 2003) with a PVC shelter and a stainless steel cylinder as XAD-2 resin container (Schummer et al., 2010).

Several campaigns of calibration were necessary in order to determine the sampling rate of the passive air sampler. Calibration was carried out by comparison of the results obtained with active air and passive air samplers. Sampling were done in December 2009 and between April and June 2010.

Particle and gas phases were collected by using a Hi.-Vol. sampler on a glass filter and on XAD-2 resin, respectively, at a flow rate of 6.5-7 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> during the same time as the exposure of PAS. In order to avoid potential losses of PCBs on the traps (Filter and resin) due to long pumping period, filter and XAD-2 resin were changed all 3 days. Two PAS were exposed simultaneously during 2 weeks to determine the reproducibility. Glass filters and XAD-2 resin were first washed with methanol (1 day) and then washed by methylene chloride/n-hexane (50:50 v/v) (1 day) in a Soxhlet apparatus. Sampling rates were calculated using the equation described by Persoon and Hornbuckle, 2009.

# 2.4. Extraction and purification of PCB extracts

Before use, XAD-2 based passive samplers were successively washed using an Accelerated Solvent Extraction (ASE®, Dionex) with methanol, methylene chloride and n-hexane (2 cycles,  $T = 150^{\circ}$ C) following the procedure used for Hi-Vol. samplers traps. After sampling, the resin container was wrapped with an aluminium foil and stored at -22°C before extraction.

Extraction was performed with methylene chloride /hexane 50:50 (oven: 150°C, 3 cycles, static time: 5 min, flush 60%, purge time: 150s). After evaporation, a purification step with a 3g of silica gel and 1g of acidified silica gel in a cartridge on a CombiFlash® system was performed. The gel was washed with 25 mL of eluant (n-hexane) and then the fraction containing PCBs and PCDD/Fs was eluted with 25mL of n-hexane. A last evaporation to concentrate the substrate to less than 1 mL was performed. Octachloronaphtalene was added as internal standard to the final extract.
### 2.5. Extraction and purification of tree barks

Tree barks were extracted following the method described in Müller et al., 2001. 10 g of barks were introduced in the ASE cell, with 5g of acidified silica gel. Then the extract was purified with 4g of silica gel cartridge on a CombiFlash® and elution with 25 mL of n-hexane before addition of the internal standard.

### 2.6. Analytical method

PCB concentrations were determined by gas-chromatography with an electron capture detector (GC-2ECD) (TRACE GC, Thermo Fisher Scientific, Les Ulis, France). It is equipped with 2 split/ splitless injectors and 2 electron capture detectors. Temperature of injectors and detectors was 250°C and 350°C respectively. Hydrogen (1mL.min<sup>-1</sup>) and 5% Ar/CH<sub>4</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) were used as carrier and make-up gas, respectively. All gases flow rate were electronically controlled. Injections (1  $\mu$ L) were automatically performed in the splitless mode (1 min.) by using a combiPAL® autosampler.

Separation of PCBs was performed by using an OPTIMA-5 (30 m'0.25 mm'0.25 µm thickness) capillary columns provided from Macherey-Nagel (Hoerdt, France) and a Varian FactorFour VF-1701 pesticides FS (30m'0.25mm'0.25µm thickness). The operating conditions were as follows: oven temperature program 50°C (3 min), 15°C/min to 200°C, 10min at 200°C, 1°C min<sup>-1</sup> to 205°C, 3min at 205°C, 1°C min<sup>-1</sup> to 210°C, 5min at 210°C, 2°C min<sup>-1</sup> to 240°C, 100°C min<sup>-1</sup> to 280°C, 15 min at 280°C. Separation of PCBs was achieved for 70 min.

PCDD/Fs were analyzed by Wessling Laboratorien GmbH Umweltanalytik (48341 Altenberge, Germany) following the US EPA method 1613a, after extraction and purification in our laboratory.

### 2.7. Quality assurance/quality control (QA/QC)

For calibration a resin was doped with a standard mix. The total procedure (including extraction, purification and concentration) has been performed 5 times for different concentrations (1-50  $\mu$ g L<sup>-1</sup>). Quality assurance/quality control (QA/QC) was also checked and recoveries ranged between 50% and 130% for the 22 congeners, which is in agreement with the US EPA 1668a norm. Limits of detection (0.5-3.0 ng PAS<sup>-1</sup>) and limits of quantification (0.5-5.7 ng PAS<sup>-1</sup>) were calculated for each congener on a signal to noise ratio of 3:1 and 10:1 basis, respectively. Uncertainties on each congener concentration were calculated to be in the range of 3-20%.

### 3. Results and discussion

### **3.1. PCBs in the atmosphere**

The long sampling period for K1, A1, S1 and BKG allows to derive baseline concentrations for these different environments. The  $\Sigma_{22}$ PCB mean values for all sampling sites are given in Table 1 and the spatial and temporal variations derived from the long-term observations are shown in Figure 2. From the long-term observations one derives that the most enriched site was K1 (4.6 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) followed by A1 (4.1 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) and S1 (3.1 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). BKG showed the lowest concentrations with an average value of 1.3 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>.

R (m <sup>3</sup> PAS <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	C1	C2	C3	C4	Mean
PCB tri	12 (9)	8 (6)	3 (3)	5 (4)	5.6
PCB tetra	54 (23)	43 (16)	16 (13)	16 (13)	16.1
PCB penta	23 (7)	20 (6)	11 (9)	3 (3)	6.0
PCB hexa	24 (6)	15 (5)	7 (6)	4 (3)	4.8
PCB hepta	-	-	-	-	-

 Table 1: Sampling rate determined with active air sampler. R is given for gas phase and gas+particle phases in brackets.

### 3.1.1. Spatial and temporal variations

The PCB concentration profiles of K1, A1 and S1 are rather similar for the period between September 2009 and April 2010, rather low between April and September (0.6 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> – 2.2 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) and high in winter between October and March (0.8 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> – 15.5 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). Two significant PCB peaks with concentrations of up to 15.5 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (K1; 2/5/10-3/5/10) are observable for all three samples. Statistical tests (Wilcoxon rank sum test) are used to determine significant differences among months for each site P-values determined for all sites are inferior to 0.015; this confirms that the PCB concentration variations observed for a few months are related to particular events which shall be discussed below. Of course, these data should be excluded from baseline estimations. The following baseline concentrations can be derived for K1, A1 and S1: 1.9 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (n=8), 2.4 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (n=7) and 2.3 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (n=6), respectively. These values are slightly higher than those found in other samples from the urban environments of Strasbourg and Kehl (K2, K3, S4, S5) and collected outside the particular events (0.3 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> - 1.0 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). Sampling site S1 has about the same distance to the industrial sources like S4 and S5, however, site S1 is situated 40 m above ground and, therefore, much more exposed to chimney emissions. The different sites H4, A1, K1 and S1 compared each other by pair are similar in view of variation of PCB concentrations (P > 0.4).



**Figure 2:** Spatial and temporal trend. PCBs concentrations in urban (K1 and S1), rural area close to the industrial area (A1) and in a remote area in the Vosges Mountains (BKG).

The samples from the urban environment show generally slightly higher PCB concentrations than BKG. Statistical test yields P-values inferior to 0.05 by comparing urban and industrial with BKG samples. In both environments PCB concentrations are higher during winter than summer. The PCB concentrations of BKG are during April-September period about 0.9 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (n=7) and 1.8 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (n=7) in October-March. This is in contrast to earlier studies observing lower PCB concentrations in the atmosphere in winter than in summer due to temperature and volatilization rise in summer (Hermanson and Hites, 1989; Coleman et al., 1997). Usually, the low temperature in winter involves higher PCB mass deposition rates which are remobilized by degassing at warmer temperatures. However, due to the geographical situation of the here studied area situated in the valley between the Black Forests and Vosges Mountains, often occurring temperature inversions in winter keep the pollutants in the valley.

Similarly, high concentrations of particle phase PCBs have been found during cold periods due to the lower temperature as well as due to increasing amounts of atmospheric particulate matter (PM) (Granier and Chevreuil, 1991; Brunciak et al., 2001; Yeo et al., 2003; Biterna and Voutsa, 2005). PM has also been trapped by PAS, as observed during this study and before (Jaward et al., 2004; Mari et al., 2008a). The influence of wood heating combustion is one possible source of PCBs (Lee et al., 1996) which also explains the high PCB concentrations found in a remote area of the Vosges Mountains. Emissions from residential wood combustion close to the sampling site might have caused the high PCBs level in the December, January and March samples. The higher PCB concentrations in the studied urban environment of the cities of Strasbourg and Kehl were more important in this period and an increase of emissions of industrial activities caused probably the higher PCB concentrations. Indeed, the industrial PCB concentration baseline should be higher in cold period as no dilution effect due to long-range transport occurred.

### **3.1.2.** PCB enrichments in the atmosphere (events)

Two particular emission events have been observed between March 2009 and May 2010: the first one occurred in April 2009, the second one in February-March 2010 (Figure 3). The highest concentrations have been found in the industrial harbour with 8.7 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> at site H2 in April 2009 (Figure. 3a) and 19.6 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> at site H4 in February 2010 (Figure 3b). The H2 event is also visible in H1 with 1.6 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> and H3 with 1.9 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. At site K3 the concentration was 0.7 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> and, therefore, close or identical to that of the baseline. The source of this event is not identifiable. The principal wind direction in the Rhine valley is NNE-SSW (©REKLIP, http://www.reklip.org). The fact that the PCB concentrations decrease in NE direction might suggest that the source of this emission is situated to the SW of site H2 somewhere in the southern part of the French harbour on the left side of the river Rhine.



**Figure 3:** PCB concentrations during particular events: A: April 2009 B: February 2010. C: March 2010

The second event is more important and has been observed during February and March 2010 (Figure 3b, 3c). In February, not only the H4 site but also other sites show a strong increase in

PCB concentrations: K1 (centre of Kehl, 2 km SE of the industrial harbour: 15.5 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>); A1 (Auenheim village, 2 km NE of the industrial harbour: 13.2 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>); H7 (Kehl-Auenheim village, 1km E of the industrial harbour: 9.7 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>); S1 (center of Strasbourg on the roof of the institute, 4km W of the industrial harbour: 6.8 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). P-value determined for these sites is 0.06 (1.2 without the S1 PCB concentration value).

Also for this event it is difficult to evaluate the source of emission because high concentrations have been found SE (K1) and NE (A1) of the harbour. In E direction, PCB concentrations decrease over a distance of 1 km rather quickly probably due to the closeness and protection of a building (H7: 6.8 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) whereas at site S1, 4km W of the centre of the harbour, the concentrations remain comparatively high (6.8 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). This might indicate that the source is situated in the centre of the harbour and that changing wind directions (S and NNE) dispersed the PCBs in these directions.

In March highest concentrations have been observed in the centre of Kehl (K1: 15.1 ng.PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>); thus the concentration remained as high as in February. South of the city of Kehl at the K2 site the concentration decreases significantly to 9.3 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. To the NE of the harbour at site A1 the concentration is 7.1 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> and therefore slightly lower than at the more distant K2 site. Site S3 situated NE of Strasbourg and E of the harbour shows similar to A1 a concentration of 8.2 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. The concentrations of S1 in the centre of Strasbourg are 4 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> and therefore slightly lower than in February (6.8 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). Again, these data do not allow to identify the source but probably it is situated in the industrial harbour of the city of Kehl and emitted PCB under similar wind conditions like in February. Potential PCB emitters are among others wood burning industries (e.g. thermal power plants) (Hedman et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2007, 2008) or steel plants (Liu et al., 2009). During a period where steel production stopped, the PCB concentration at site H4 was 1.6 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> and after its restart 1.0 ng PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Thus, these observations do not allow any conclusion about the steel plants PCB emissions, but it seems not to be the main polluting source. Pb, Sr and Nd isotope measurements of particulate matter collected at the time of PCB sampling might help to elucidate the sources of PCB emissions (Lahd Geagea et al., 2008).

### 3.1.3. Characterization of the PCB homologues and their relative abundances in function of the sampling sites

The distribution of PCB homologues observed at sites A1, K1 and S1 are presented in figure 4, where the different classes tri-, tetra-, penta-, hexa- and hepta-PCB are identified. The contribution of each class to the total PCB concentration in ng.m<sup>-3</sup> is evaluated. Indeed, the volatilization of tri-PCBs (the most volatile) occurred during the sampling time. So, the sampling rate determined for tri-PCBs during the calibration of PAS allow to correct this loss. LQ of tri-PCB (18, 28+31) are the highest with respect to the other elements that might explain that they were not observed when PCB

concentrations were very low. The most present homologues are usually tri-PCB and penta-PCB>hexa-PCB>tetra-PCB.



**Figure 4:** PCB homologues distribution at sites A1, K1 and S1. The date indicates the start of sampling period (4 weeks except in january 2 weeks) In blue are PCB-tri, red: PCB-tetra, green: PCB-penta, purple: PCB-hexa.

The contribution of tri-, tetra-, penta- and hexa- were about 30%, 15%, 30%, 20% respectively. Thus, the PCB homologue distribution during one period at different sites is similar which means that PCB emissions came from the same source. Tri and tetra PCB homologues were usually the most concentrated in the atmosphere (Mandalakis et al., 2002; Han et al., 2010) especially in the vapour phase, but tri and penta-PCBs could also be found as the most preponderant (Halsall et al., 1995; Sun et al., 2006). The high level of Penta-PCB concentration, often associated with the particulate phase, is certainly characteristic of industrial PCB emissions. PCB 118, 138 were always analyzed as they are markers of vehicles, refuse wood and central heating (Biterna and Voutsa, 2005) whereas PCB 180, which has not often been detected, might result from bio-mass heating. The important contribution of tetra-PCBs, especially during the particular event (more than 40% in A1 and K1 sites) was probably the signature of the polluting source.

### 3.2. PCDD/Fs in urban and industrial area

Dioxins and furans were analyzed on samples collected during the particular events in April 2009 and February-March 2010 (table 2). Due to matrix effects, samples H2, S1, and BKG have high detection limits. In the samples H4, A1, S3 and K1 the following enrichment trend in heavy PCDD/F congeners have been observed: OCDD>1234678-HpCDD>OCDF> OCDD>1234678-HpCDF. OCDD contribute to about 33-76% of the sum of concentrations and range between 128 fg PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> and 5924 fg PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. High dioxin concentrations were only found northeast of the steel plant (A1). The OCDD concentration measured in A1 was 20 to 40 times higher than in S3 and K1. With the exception of the sample from site A1 in the samples from the other sites the OCDDs do not contribute to their toxicity. The most toxic contributors are usually 12378-PeCDD (30%), 23478-PeCDF (15%) and 123678-HxCDD (10%) which are generally low in all samples. 123678-HxCDD is only enriched in A1 (48 fg.WHO-TEQ.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>). Therefore, A1 is the most toxic with 37.5 fg WHO-TEQ.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> (Van den Berg, 2006). The toxicities of samples collected at sites H4, S3 and K1 are similar: 11.9 fg.WHO-TEQ.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>; 9.9 fg WHO-TEQ.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> and 12.5 fg WHO-TEQ.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>; These PCDD/F concentrations are similar to those found in Barcelona industrial area collected with polyurethane foam PAS (PUF PAS) (Mari et al., 2008b). Dioxin and furan emissions were not important for the urban areas of Strasbourg and Kehl and the PCB event appears not to be correlated with the PCDD/ Fs. The PCDD/F ratios are higher than 1 and, therefore, point to industrial sources (Lohmann and Jones, 1998). The not detectable dioxins and furans in samples from sites H2, S1 and BKG confirm their weak presence during the PCB events.

However, sample A1 located in rural area was strongly enriched in dioxins with a PCDD/Fs ratio of 24. This might be due to wood heating combustion (Lohmann and Jones, 1998).

	H2	H4	A1	<b>S</b> 3	K1	<b>S1</b>	BKG	BKG
	4/9/09	2/5/10	3/5/10	3/12/10	3/5/10	3/5/10	2/16/10	3/16/10
	5/5/09	3/5/10	4/2/10	4/14/10	2/4/10	4/2/10	3/16/10	4/13/10
2378-TCDD	<7	<3	<3	<3	<3	<3	<4	<5
12378-PeCDD	<14	<7	<7	<6	<7	<6	<9	<9
123478-HxCDD	<21	<10	11	<9	<10	<9	<13	<14
123678-HxCDD	<21	18	48	15	13	10	<13	<14
123789-HxCDD	<21	<10	21	<9	<10	<9	<13	<14
1234678-HpCDD	<103	118	1455	68	66	<46	<66	<70
OCDD	<343	279	5924	128	198	<154	242	<232
2378-TCDF	<14	12	12	16	12	<11	<9	<9
12378-PeCDF	<14	<7	<7	10	8	<6	<9	<9
23478-PeCDF	<14	12	19	7	17	<6	<9	<9
123478-HxCDF	<21	12	14	12	12	<9	<13	<14
123678-HxCDF	<21	16	20	15	17	<9	<13	<14
234678-HxCDF	<21	14	20	11	11	<9	<13	<14
123789-HxCDF	<21	<10	<10	<9	<10	<9	<13	<14
1234678-HpCDF	<103	<24	85	<20	<24	<46	<66	<70
1234789-HpCDF	<103	<24	<24	<20	<24	<46	<66	<70
OCDF	<34	<34	98	<29	<35	<15	<22	<23
PCDD/PCDF ratio	-/-	3	24	2	2	-/-	-/-	-/-
WHO-TEQ 2005	-/-	11.9	37.5	9.9	12.5	1.0	-/-	-/-

Table 2: PCDD/Fs concentration of PAS in fg PAS<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>

### 3.3. Calculation of sampling rates through calibration campaign.

Results are presented in table 3. This calibration yield a gas/particle concentration distribution in the here studied area in the range of 50/50 in December and April (C1-C2) at low temperatures (<0°C) and 90/10 in May and June (C3-C4) under warm conditions (>25°C). It might be due to the proximity to the industrial area (<4km). This observation involves sampling rates determined with help of both particle and gas phases (brackets in the table 3). Comparison with data (Persoon and Hornbuckle, 2009) indicate that our experiments allowed to deduce similar sampling rates of 4.2, 11.5, 1.6, and 7.9 m<sup>3</sup> PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> for tri-, tetra-, penta- hexa-PCBs, respectively with help of PUF-PAS for gas phases only (gas/particle distribution was 90/10).

Sites	Туре	Number of samples	Range of concentration Σ <sub>22</sub> PCB (ng PAS <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	Mean Σ <sub>22</sub> PCB WHO-TEQ 2005 (ng PAS <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )
BKG	Rural (Forest)	14	0.1-3.4 (1.3)	7.8*10-4
<b>S1</b>	Urban	8	0.9-6.8 (3.1)	5.4*10-3
A1	Rural (NE of harbor)	9	0.8-13.2 (4.1)	4.0*10-3
K1	Urban	10	0.6-15.5 (4.6)	3.8*10-3
H1	Harbor	4	1.2-1.8 (1.5)	2.6*10-4
H3	Harbor	2	1.2-1.9 (1.6)	1.0*10-3
H2	Harbor	2	1.8-8.7 (5.2)	5.6*10-4
H4	Harbor	7	1.0-19.6 (5,4) *	5.6*10-3 *
H7	Harbor	5	1.3-9.5 (3.9) *	9.2*10 <sup>-3</sup> *
H8	Harbor	3	1.3-2.1 (1.6)	1.7*10-6
H6	Harbor	1	0.5	5.9*10-6
H5	Harbor	1	1.2	2.7*10-5
<b>S3</b>	Harbor	3	1.7-8.2 (3.9) *	2.1*10-3 *
K3	Urban	2	0.7 (0.7)	1.5*10-5
<b>S4</b>	Urban	1	1.1	0.01
<b>S5</b>	Urban	1	1.1	9.5*10-3
K2	Urban/rural	3	0.5-9.3 (3.6) *	4.6*10-4*
Е	Rural	1	0.5	7.0*10-6
P1	Rural	2	1-1.5 (1.3)	3.9*10-6

**Table 3:** Range of PCB concentrations (mean concentration in brackets) and PCB WHO-TEQ concentrations measured in different sites. \*Samples which were collected during particular events.

### **3.4.** PCB concentration determined after calibration of PAS

By this way, PAS derived PCB concentrations were converted in total PCB concentrations (gas and particulate phase) and, therefore, allow the comparison with published data. Total PCB concentrations were in the range of 0.16-2.0 ng.m<sup>-3</sup> in the industrial area and 0.06-1.71 ng.m<sup>-3</sup> in the urban area (K1 and S1). The background level measured in a remote area of the Vosges Mountains was in the range of 0.005-0.55 ng.m<sup>-3</sup>. Table 4 presents published air PCB concentrations from urban/ rural areas. Our PCB concentrations found in remote area are similar to those found in rural areas for instance in the east of Germany (PCB concentration in the range of 0.048-0.37 ng.m<sup>-3</sup>) (Mandalakis and Stephanou, 2007). Hiester et al., 1997 have analysed PCBs in industrial cities of Germany and reported  $\sum_{6}$  PCB concentration between 273 and 480 pg.m<sup>-3</sup>. Some studies giving an overview of PCB distribution in Europe showed high level in France (Halsall et al., 1995; Jaward et al., 2004). By comparison with other data of Europe, North America and Asia (Chen et al., 2009), concentrations measured in the study area are rather low. The concentrations observed during the particular events which occurred during the collection time are comparable with other high values also observed in

Authors	City	Environment	Range concentration (ng.m <sup>-3</sup> )	PCB congeners	
Halsall et al., 1995	London. Cardiff. Manchester (UK)	Urban	0.1-3.85	8	
Chevreuil et al., 1996	Near Paris (France)	Rural	0.3-4.9	15	
Blanchard et al., 2006	Paris	Urban	0.15-1.17	7	
Stern et al., 1997	Canadian arctic		0.001-0.148	100	
Yeo et al., 2003	Kyonggi-do (South Korea)	Rural	0.065	24	
Tasdemir et al., 2004	Chicago (US)	Campus (land space area)	0.42-8.31	50	
Motelay-Massei et al., 2005	Toronto (Canada)	Urban	0.1-1.3	13	
Mandalakis and Stephanou, 2007	Melpitz (Germany)	Rural	0.048-0.374	54	
Mari et al., 2008	Barcelona (Spain)	Industrial area (waste incin- erator)	0.076-0.297	7	
Mari et al., 2008	Barcelona (Spain)	Urban/indus- trial	0.162-0.178	7	
Hu et al., 2010	Hu et al., 2010 Chicago (US)		0.075-5.5	169	
	Aubure	Rural (forest)	0.005-0.55		
This study	Kehl	Industrial	0.16-1.99	22	
	Strasbourg/Kehl	Urban	0.06-1.71		

other urban environments, especially under wind conditions from industrial sites (Chevreuil et al., 1996; Tasdemir et al., 2004).

Table 4: Comparison of PCB air concentration with published data

### 3.5. Air/bark comparison

Barks have successfully been used to derive past air qualities (Hermanson and Hites, 1990; Hermanson and Johnson, 2007). A previous work performed in the here studied area (Guéguen et al., 2011) yields PCB concentrations from tree bark monitoring. The bark/air PCB ratios given in table 5 allow to distinguish between past and present contaminations (Hermanson and Hites, 1990). High bark/air ratios reflect past pollution and low bark/air ratios reflect unpolluted or present-day pollution. For the following consideration we only use ratios from sites where air and bark samples are available and where the baseline PCB concentrations have been determined during several months. This is true for the BKG site in the remote area of the Vosges mountains, A1 site in Auenheim village (NE of industrial harbour), K1 site in the center of Kehl and H site for the harbour (mean of eight sites). Due to the low PCBs concentration in air and the low bark concentration at the sampling site in the Vosges Mountains (BKG), this ratio (80) is considered to be the baseline ratio of an unpolluted environment. However, at site A1 (NE and close to the harbour) and in the industrial harbour (site H), similar ratios of 85 and 75 respectively have been observed. This is to expect since mean PCB air concentrations were also on the same concentration level and consequently since barks accumulated the PCBs under identical conditions. A different phenomenon can be observed at site K1 in the city of Kehl. Tree bark from this site has high trace metal and PCB concentrations. However, the bark air ratio is high (339) compared to A1 and H and, therefore, points to an important past pollution at K1. Possibly are the high tree bark concentrations the result of emissions from an old and meanwhile disappeared waste landfill and a great fire close to the site; therefore no traces of actual PCB degassing have been observed and tree barks collected near K1 carry deposition of only past pollutions. Thus, analysis of bark-air ratios is powerful tool to distinguish between past and actual pollution.

	Air (ng m <sup>-3</sup> )	Bark (ng g <sup>-1</sup> )	bark/air ratio	
BKG	0.18	14.4	80	
A1	0.49	41.7	85	
K1	0.51	173	339	
Η	0.42	31.3	75	

Table 5: Air bark ratios

### Acknowledgements

This study has been financially supported by a thesis grant from the «Conseil Régional d'Alsace (France)» to F.G., by PEPS-EDD (Projets Exploratoires Pluridisciplinaires; Département Environnement et Développement Durable), by the city of Kehl (Germany), and by RE.A.L.I.SE (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement; France).

### 4. References

Biterna, M., Voutsa, D., 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. Environment International 31, 671-677.

Blanchard, M., Teil, M.J., Chevreuil, M., 2006. The seasonal fate of PCBs in ambient air and atmospheric deposition in northern France. Journal of Atmospheric Chemistry 53, 123-144.

Brunciak, P.A., Dachs, J., Franz, T.P., Gigliotti, C.L., Nelson, E.D., Turpin, B.J., Eisenreich, S.J., 2001. Polychlorinated biphenyls and particulate organic/elemental carbon in the atmosphere of Chesapeake Bay, USA. Atmospheric Environment 35, 5663-5677.

Chen, L., Peng, X., Huang, Y., Xu, Z., Mai, B., Sheng, G., Fu, J., Wang, X., 2009. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of an urban city: Levels, distribution, and emissions. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 57, 437-446.

Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M.J., Chesterikoff, A., 1996. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. Science of the Total Environment 182, 25-37.

Choi, S.-D., Baek, S.-Y., Chang, Y.-S., 2008. Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant. Atmospheric Environment 42, 2479-2488.

Coleman, P.J., Lee, R.G.M., Alcock, R.E., Jones, K.C., 1997. Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in U.K. Urban air, 1991- 1995. Environmental Science and Technology 31, 2120-2124.

Cooper, D.A., Peterson, K., Simpson, D., 1996. Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak-Kattegatt-Öresund region. Atmospheric Environment 30, 2463-2473.

Granier, L., Chevreuil, M., 1991. Automobile traffic : A source of PCBs to the atmosphere. Chemosphere 23, 785-788.

Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2011. Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence. Chemosphere, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.032

Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Harding-Jones, P., Jones, K.C., 1995. PCBs in U.K. urban air. Environmental Science & Technology 2368-2376.

Halse, A.K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K.C., Breivik, K., 2011. Spatial variability of POPs in European background air. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 1549-1564.

Han, W., Feng, J., Gu, Z., Wu, M., Sheng, G., Fu, J., 2010. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China. J Environ Sci (China) 22, 589-597.

Hedman, B., Näslund, M., Marklund, S., 2006. Emission of PCDD/F, PCB, and HCB from combustion of firewood and pellets in residential stoves and boilers. Environmental Science and Technology 40, 4968-4975.

Hermanson, M.H., Hites, R.A., 1990. Polychlorinated biphenyls in tree bark. Environmental Science and Technology 24, 666-671.

Hermanson, M.H., Johnson, G.W., 2007. Polychlorinated biphenyls in tree bark near a former manufacturing plant in Anniston, Alabama. Chemosphere 68, 191-198.

Hermanson, M.H., Hites, R.A., 1989. Long-term measurements of atmospheric polychlorinated biphenyls in the vicinity of Superfund dumps. Environmental Science & Technology 23, 1253-1258.

Hiester, E., Bruckmann, P., Böhm, R., Eynck, P., Gerlach, A., Mülder, W., Ristow, H., 1997. Pronounced decrease of PCDD/PCDF burden in ambient air. Chemosphere 34, 1231-1243.

Hu, D., Lehmler, H.-J., Martinez, A., Wang, K., Hornbuckle, K.C., 2010. Atmospheric PCB congeners across Chicago. Atmospheric Environment 44, 1550-1557.

Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2004. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. Environmental Science and Technology 38, 34-41.

Klánová, J., Kohoutek, J., Hamplová, L., Urbanová, P., Holoubek, I., 2006. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations. Environmental Pollution 144, 393-405.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., Aubert, D., 2008. Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges

mountains (France) and the Central Swiss Alps. Applied Geochemistry 23, 1703-1714.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. Science of the Total Environment 373, 404-419.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. Environmental Science & Technology 42, 692-698.

Lee, W.-J., Lewis, S.J.L., Chen, Y.-Y., Wang, Y.-F., Sheu, H.-L., Su, C.-C., Fan, Y.-C., 1996. Polychlorinated biphenyls in the ambient air of petroleum refinery, urban and rural areas. Atmospheric Environment 30, 2371-2378.

Liu, G., Zheng, M., Liu, W., Wang, C., Zhang, B., Gao, L., Su, G., Xiao, K., Lv, P., 2009. Atmospheric Emission of PCDD/Fs, PCBs, Hexachlorobenzene, and Pentachlorobenzene from the Coking Industry. Environmental Science & Technology 43, 9196-9201.

Lohmann, R., Jones, K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. Science of the Total Environment 219, 53-81.

Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. Atmospheric Environment 34, 2529-2537.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). Atmospheric Environment 36, 4023-4035.

Mandalakis, M., Stephanou, E.G., 2007. Atmospheric concentration characteristics and gasparticle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany. Environmental Pollution 147, 211 - 221.

Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., Domingo, J.L., 2008a. Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. Chemosphere 70, 1637-1643.

Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2008b. Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in the ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. Chemosphere 73, 990-998.

Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2005. Using Passive Air Samplers To Assess Urban–Rural Trends for Persistent Organic Pollutants and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. Seasonal Trends for PAHs, PCBs, and Organochlorine Pesticides. Environmental Science & Technology 39, 5763-5773.

Müller, A., Björklund, E., Von Holst, C., 2001. On-line clean-up of pressurized liquid extracts for the determination of polychlorinated biphenyls in feedingstuffs and food matrices using gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 925, 197-205.

Onofrio, M., Spataro, R., Botta, S., 2010. The role of a steel plant in north-west Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. Chemosphere.

Persoon, C., Hornbuckle, K.C., 2009. Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments. Chemosphere 74, 917-923.

Schummer, C., Appenzeller, B.M.R., Briand, O., Millet, M., Tuduri, L., 2010. Simultaneous passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and current-use pesticides and their spatial and temporal variations in the atmosphere of Luxembourg. Présenté à ISEAC 36, Rome.

Schuster, J.K., Gioia, R., Breivik, K., Steinnes, E., Scheringer, M., Jones, K.C., 2010. Trends in European background air reflect reductions in primary emissions of PCBs and PBDEs. Environmental Science and Technology 44, 6760-6766.

Stern, G.A., Halsall, C.J., Barrie, L.A., Muir, D.C.G., Fellin, P., Rosenberg, B., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., Pastuhov, B., 1997. Polychlorinated Biphenyls in Arctic Air. 1. Temporal and Spatial Trends: 1992–1994. Environmental Science & Technology 31, 3619-3628.

Sun, P., Basu, I., Hites, R.A., 2006. Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation and air at Chicago. Environmental Science and Technology 40, 1178-1183.

Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M., 2004. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. Environmental Pollution 131, 35-44.

Van den Berg, M., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicological Sciences 93, 223-241.

de Voogt, P., Brinkman, Uat., 1989. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls 3-45.

Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 2000. Insights into the global distribution of polychlorinated

dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environmental Science and Technology 34, 2952-2958.

Wang, L.-C., Lee, W.-J., Tsai, P.-J., Lee, W.-S., Chang-Chien, G.-P., 2003. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants. Chemosphere 50, 1123-1129.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 37, 1352-1359.

Yeo, H.-G., Choi, M., Chun, M.-Y., Sunwoo, Y., 2003. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. Atmospheric Environment 37, 3561 - 3570.

Zennegg, M., Kohler, M., Hartmann, P.C., Sturm, M., Gujer, E., Schmid, P., Gerecke, A.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Giger, W., 2007. The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. Chemosphere 67, 1754-1761.

# **Chapitre 7**

Chemical and isotopic properties and origin of airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments

Ce dernier chapitre présente les résultats obtenus pour les poussières collectées dans la région de Strasbourg et Kehl, ainsi qu'à Aubure dans la forêt des Vosges. Ce travail est effectué à l'aide des capteurs passifs « sigma-2 ». Les taux de dépositions massiques ont permis d'établir les sources émettant le plus de poussières (trafic et industries), et quels en étaient les éléments traces caractéristiques. La contribution de ces principales sources peut alors être évaluée dans le milieu urbain, rural et forestier. A partir de ces taux de dépôts, les diagrammes ternaires sont utilisés pour définir des pôles industriels, tout en comparant les données de ces poussières atmosphériques actuelles avec celles des écorces présentées au chapitre 4.

Les variations des rapports isotopiques en Sr, Nd et Pb ainsi que leur taux de dépôts atmosphériques sont présentées sur toute la période d'échantillonnage du site S1 (de décembre 2009 à août 2010). Il est possible d'identifier de cette manière quelles sont les principales sources de pollution lors d'événement de fort taux de dépositions de poussières ou au contraire de faible taux. Cette étude sur les polluants inorganiques est couplée avec celles des polluants organiques présentés dans le chapitre 6. Alors que certains événements en PCB ont été observés, il est également identifié pour ces événements une contamination inorganique. L'utilisation des traceurs isotopiques est alors un élément de réponse pour connaître le type de sources responsable de cette double contamination. Article en préparation

## Chemical and isotopic properties and origin of airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments

Florence Guéguen<sup>1,2,</sup> Peter Stille<sup>1\*</sup>, M. Millet<sup>2</sup> and V. Dietze<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), (Université de Strasbourg, EOST, UMR 7517 CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

<sup>2</sup>Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Laboratoire Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515 CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France

<sup>3</sup>German Meteorological Service, Research Center Human Biometeorology; Stefan-Meier Str.4. D-79104 Freiburg

### Abstract

Passive air samplers for collecting ambient aerosol and polychlorobiphenyls (PCBs) have been installed in industrial, urban, rural and remote forested environments in order to characterize the chemical composition of the atmospheric particles, recognize PCB pollutions and to evaluate the contribution of industrial and traffic emissions to the atmospheric pollution. Isotopic tracers such as Sr, Nd and Pb isotopic ratios have been used to identify principal polluting sources. The trace metal deposition rates (MDR) have been determined for each of the studied environments. They clearly indicate that especially industrial and traffic burden environments are effected from air pollution. Elements such as V, Pb, Fe, Cr, Co, Mo, Cd, Ni, As and Zn are especially enriched from industrial zones, whereas V, Mn, Ba, Sr, Al, U, Th, rare earth elements (REE), Zr, Y, Cs, Rb, Sb, Sn and Cu are principal components of the ambient aerosol collected close to traffic burden areas. The monthly analysis of trace metal MDR of the collected aerosol samples from different stations around the industrial zone allows the detection of atmospheric pollution during the year with high MDR. It can also be shown that some of these events coincide with atmospheric PCB enrichments. Applying the isotopic tracers gives the chance to identify possible sources of the coupled pollution events more in detail.

Keywords : ambient aerosol, passive sampler, Sr-Nd-Pb isotopes, trace elements, air pollution, industrial sources, traffic.

<sup>\*</sup>Corresponding author: Peter Stille

Tel.: +33 368850434; Fax: +33 368850402

E-mail address: pstille@unistra.fr (P. Stille), fgueguen@unistra.fr (F. Guéguen)

### 1. Introduction

PM (particulate matter) stands for a mixture of solid particles and liquid droplets suspended in the air. Especially from industries and vehicles they could be emitted in large quantities into the atmosphere (Kupiainen and Klimont, 2007; Winiwarter et al., 2009). It contributes to the degradation of the air quality and often induces significant health effects (Birmili and Hoffmann, 2006). The anthropogenic PM is added to the PM produced by natural mechanical disruptions (e.g. wind erosion, crushing, abrasion of surfaces and roads, suspended and resuspended soil minerals, as well as volcanic eruptions and dust storms). Apart from traffic and industrial emissions, for many countries coal burning (e.g. cooking, heating and power plants) is an additional source of air pollution (Chen et al., 2008). It is an important task to quantify the degree of air pollution by the measurement of the PM concentration and by the identification of possible pollutants in order to improve the air quality. Pb isotopic ratios have been shown to be a powerful tool to identify such sources (Bollhöfer and Rosman, 2001; Teresa de la Cruz et al., 2009). Similarly they are well suited to trace sources of organic pollution (Cheng et al., 2007). Pb concentrations in air are still high although the contribution from car exhausts is decreasing since the ban of leaded gasoline in 2000 (Teresa de la Cruz et al., 2009). Recent studies have shown that emissions from coal burning, steel plants and waste incinerators cannot been traced exclusively by Pb isotopes but have been successfully traced with help of Sr, Nd, Zn, Cd and C isotope ratios (Widory et al., 2004, 2010; Carignan et al., 2005; Lahd Geagea et al., 2008; Díaz-Somoano et al., 2009; Shiel et al., 2010). Rare earth elements (REE) appear to be good tracers of refineries and petrochemical industries (Kulkarni et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2007; Moreno et al., 2008; Danadurai et al., 2011).

Pollution assessment necessitates also the observation of organic pollutants such as polychlorobiphenyls (PCBs). These compounds classified as persistent organic pollutants (POPs) have been largely studied (Halsall et al., 1995; Stern et al., 1997; Wagrowski and Hites, 2000; Mandalakis et al., 2002; Biterna and Voutsa, 2005; Choi et al., 2008; Halse et al., 2011). They are emitted to the atmosphere among others by incinerations of PCB containing material (Biterna and Voutsa, 2005) and by residential firewood combustion (Hedman et al., 2006). But also industries such as steel plants, chemical waste incinerators and thermal power plants might contribute accidentally to atmospheric PCB pollution. PM can be collected with active samplers (Lahd Geagea et al., 2008; Moreno et al., 2008; Widory et al., 2010). This method is useful for the determination of PM trace metal contents and their isotopic compositions. In order to observe events of atmospheric pollutions at a local scale (Widory et al., 2010), variations of elemental concentrations could be plotted in function of time. However, active samplers need some additional equipment (eg. power supply, flow control measurements) and, therefore, is not really easy to use in remote areas. Alternatively, for

collecting ambient aerosols the passive sampler technique "Sigma-2" has been established (VDI 2119), similar to the passive air samplers (PAS) used in atmospheric chemistry for the collection of organic pollutants (Wania et al., 2003). Both types of passive samplers have the advantage of less weight with no need of any power supply; thus, it can be installed in different types of environments as well as extreme remote site locations.

This study is the first one using in a wide network exclusively the "Sigma-2" passive sampler technique for trace element and isotope measurements in order to assess the air quality of the cities of Strasbourg and Kehl in the Rhine Valley, situated between Vosges Mountains and Black Forest. Various industries are installed in the Rhine harbor: steel plant (SP), thermal power plant (TPP), biomass heating power station (BHPS), paper producer (PP), domestic and chemical waste incinerators (DWI, CWI). At different sites in the two cities and in the industrial harbors of Kehl and Strasbourg passive samplers have been installed for the simultaneous collection of PCBs and PM. This allowed the collection of both, organic and inorganic pollutants, for more than one year and, therefore, the observation of the air quality and pollution events in this time. In addition, this study provides the possibility to find out how far organic and inorganic pollutions can be concomitant. If these pollutions coincide, then it might be possible to identify the source of pollution by means of Sr, Nd and Pb isotope ratios. In the past the air quality of this urban and industrial environment has already been assessed by tree bark biomonitoring and PCB, trace element as well as isotope analysis (Guéguen et al., 2011). It will be possible to compare these data with the actual data set of the present-day study about the air quality in this region.

### 2. Sampling and analytical method

The cities Strasbourg and Kehl are located in the Rhine Valley close to the Rhine river. Major industrial harbors are installed in the vicinity of the residential area (represented in red colors Figure 1). In order to characterize the different industrial emissions, filter dust of the most important industrial plants have been analyzed for Sr, Nd and Pb isotopes and trace element concentrations. Additional as a reference sample, domestic chimney soot has been collected in order to get an information about the chemical and isotopic composition of the particle emission (chimney-dust and soot) resulting from domestic wood burning (Table 1 and supporting information, SI table S1). The main sampling sites for the ambient aerosol based on possible anthropogenic sources have been placed at different locations of the industrial harbor (sites H1-H8) as well as in a garden area, in the direct neighborhood of the industries (S3). Sampling sites were also set up in the urban area of Strasbourg (S1-S5) and Kehl (K1-K3) as well as in the greater area around both cities:

1.) In the village of Auenheim situated northeast of the SP in a rural environment (A1).



**Figure 1:** Map showing sampling sites of sigma-2 collectors and passive air sampler (PAS) (circles) and industrial parks (triangles). CWI: chemical waste incinerator, DWI: domestic waste incinerator, TPP: thermal power plant, SP: steel plant, BHPS: bio-mass heating power station, OR: oil refinery, PP: paper producer. Sampling site "BKG" is not indicated in this map.

2.) About 10 km north and south of Strasbourg the two sampling sites were temporary established (P1 and E).

3.) In order to define the chemical and isotopic signatures of traffic emissions ambient aerosol have been also collected close to a heavy traffic burden highway in Freiburg, Germany ("traffic" and S2).

4.) The atmospheric background level was determined in the forested "Strengbach", located in the Vosges Moutains at an altitude of 1000m MSL, 80 km south of the cities of Strasbourg and Kehl (BKG) (Stille et al., 2011).

Four sampling sites were established as "permanent stations": S1, K1, A1 and BKG. S1, K1 and A1 are situated in urban environments west, south and northeast of the industrial north harbor.

Sources	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	E <sub>Nd</sub>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
CWI	0.71099	0.51221	-8.35	17.91	15.61	37.90	2.120	2.430	1.150
DWI	0.70953	0.51214	-9.7	17.94	15.57	37.82	2.108	2.429	1.152
SP	0.70904	0.51174	-17.5	18.03	15.66	38.10	2.114	2.433	1.151
ТРР	0.71100	0.51204	-11.7	17.98	15.59	37.89	2.107	2.431	1.154
PP	0.70992	0.51217	-9.1	18.13	15.60	38.10	2.102	2.443	1.162
Chimney soot	0.71428	0.51207	-11.2	18.19	15.61	38.08	2.093	2.440	1.166
Fertilizers I	0.70598	0.51255	-1.7	18.61	15.63	38.27	2.056	2.449	1.191
<b>Fertilizers II</b>	0.70916	0.51210	-10.6						
Soil	0.72326	0.51215	-9.5	18.43	15.62	38.39	2.083	2.458	1.180
diesel soot	0.70871	0.51228	-6.9	18.06	15.57	37.90	2.099	2.434	1.160
gasoline soot	0.70881	0.51233	-6.0	16.97	15.54	36.73	2.168	2.363	1.090

Table 1: Sr, Nd and Pb isotopic compositions of principal sources

The applied passive sampler technique "Sigma-2" for collecting ambient aerosols has been already mentioned before (Grobéty et al., 2010). It collects the ambient air particles with sizes in the range of 2.5-100  $\mu$ m, which are mainly deposited by sedimentation in a small acceptor dish (~5.5cm of diameter). A four weeks sampling period guaranties sufficient airborne material in rural environments for trace element and Pb, Sr and Nd isotope measurements. Two, as well as only one week of particle sampling yield enough dust material in industrial areas; in order to have the same sampling period for all sampling sites, four weeks collection time have been adopted for all stations in this study.

### 2.1. Acid digestion

The dust sample was transferred from the acceptor dish into Teflon flask vessels with about 10-20 mL of HNO3 1N. Then, the sample was dried on a hot plate. Digestion was done with 1mL of HNO3 sub-boiled and 1mL of HF Suprapur at 70°C during 2 days. After dryness, 1mL of HCLO4 was added and heated at 150°C during one day, and evaporated. 20% of the sample was taken to measure major and trace element concentrations with the ICP-AES and ICP-MS. Uncertainties of elemental concentration were < 5% (Steinmann and Stille, 1997). The weight of the airborne particles collected on the small acceptor dish within the "Sigma-2" passive sampler device was too small for precise weighing. Therefore, the trace element concentrations are not given in ppm ( $\mu$ g g-1) but as elemental mass deposited in the "Sigma-2" dish on a specific surface per day (ng m-2 d-1). The results are given in supporting information SI, Table S2.

### 2.2. Chemical separation of Sr, Nd, Pb

Sr, Pb and Nd were separated from other elements by extraction chromatography on Eichrom Sr Spec, TRU Spec and Ln Spec resins (Pin and Santos Zalduegui, 1997; Deniel and Pin, 2001). The chemical separation was validated by analyzing various standards (NBS 981, BCR-1). The Sr, Pb and Nd isotopic composition were measured on a Neptune-Thermo Scientific MC-ICPMS under dry plasma conditions using a membrane desolvator (Apex, CPI International). NBS 987 measured during the same period yields a <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio of 0.71027  $\pm$  0.00006 (2 $\sigma$ , n=19). <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd isotopic ratio determined on a in-house Nd standard yields 0.51172  $\pm$  0.00002 (2 $\sigma$ , n=29). For Pb isotopic ratios, instrumental mass fractionation was monitored and corrected online using a SRM 997 Tl standard (White et al., 2000). NBS 981 Pb standard yielded mean values of <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb=2.1661±0.0004 (2 $\sigma$ , n=12), <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb=16.931±0.004 (2 $\sigma$ , n=12) and <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb = 1.0935±0.0001 (2 $\sigma$ , n=12). The procedural blanks were 0.35 ng, 0.125 ng and 0.005 ng for Pb, Sr and Nd, respectively.

### 2.3. PCB analysis

XAD-2 based passive samplers were successively washed using an Accelerated Solvent Extraction (ASE®, Dionex) with methanol, methylene chloride and n-hexane (2 cycles,  $T = 150^{\circ}C$ ) before their use. After sampling, the resin container was wrapped with an aluminium foil and stored at -22°C before extraction.

Extraction was performed with methylene chloride /hexane 50:50 (oven: 150°C, 3 cycles, static time: 5 min, flush 60%, purge time: 150s). After evaporation, a purification step with 3g of silica gel and 1g of acidified silica gel in a cartridge on a CombiFlash® system was performed. The gel was washed with 25 mL of eluant (n-hexane) and then, the fraction containing PCBs was eluted with

25mL of n-hexane. A last evaporation to concentrate the substrate to less than 1 mL was performed. Octachloronaphtalene was added as internal standard to the final extract. PCB concentrations of 22 PCBs (18, 28, 31, 44, 52, 70, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 149, 153, 156, 157, 180, 167, 169, 189) were determined by gas-chromatography with an electron capture detector (GC-2ECD) (TRACE GC, Thermo Fisher Scientific, Les Ulis, France). Quality assurance/quality control (QA/QC) has also been checked: recoveries ranged between 50% and 130% for the 22 components which is accepted by the US EPA 1668a norm. The PCB concentrations are given in ng per passive air sampler and day (ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>).

### 3. Results and discussion

### **3.1.** Site dependent trace metal depositions

The mean mass deposition rates of trace elements of the airborne aerosol collected at four permanent stations A1 (n=8), S1 (n=21), K1 (n=9) and BKG (n=16) and at different stations to the north of the cities in the industrial harbor (H: H1-H8, n=14) and close to traffic burden (samples traffic and S2, n=7) have been calculated. The highest mean deposition rates have been found in the harbour and close to traffic burden highways. Figure 2 shows the relative changes of the masses for various elements by comparison with the most enriched average samples from the harbour (100 %) and the traffic (traffic-S2=100%). The particle mass deposition is very high in the industrial area and close to traffic locations. Important trace metals from industrial emissions in the harbour (H) are Pb, Fe, Cr, Co, Mo, Cd, Ni, As and Zn. Highest mean deposition rates have been found for the elements: Fe: 671 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>; Cr: 109 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>; Ni: 73.5 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>; Zn: 70.4 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> and Pb: 2.93 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>) (SI table S3). More important traffic-related trace metal depositions are among others Mn, Ba, Sr, Al, U, Th, REE, Zr, Y, Cs, Sb and Sn. However, Ba, La, Nd and Sb are compared to traffic related depositions much less enriched in industrial aerosol depositions. Highest deposition values have been found for the elements (Al: 256.3 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, Mn: 172 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>; Ba: 5.61 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>; Sr: 1.70 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> and Sn: 1.08 mg m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>). V and Cu are important trace metals for industrial as well as for traffic emissions. There is a strong signal that the cities of Strasbourg (S1) and Kehl (K1) are mainly polluted by traffic emissions. This is in agreement with previous biomonitoring studies where Sr, Nd and Pb isotopic ratios of the tree barks from the centers of the two urban environments point to traffic rather than to industrial pollution. S1 and A1 are less affected by particle depositions than K1. The site located in the remote area (BKG) has the lowest mean mass deposition rates for:

1.)  $Cr = 0.222 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ; 2.)  $Co = 0.008 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  3.)  $Fe = 8.77 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 



**Figure 2:** Spider diagram showing trace metal concentrations in dust samples collected close to traffic, in the harbour (H), in the cities of Strasbourg and Kehl (K1, S1), in the village of Auenheim (A1) and in the Vosges mountains (BKG). Each of the most enriched elements of the samples has always been set equal to 100%.

### 3.2. Ternary diagrams

As shown in figure 3, trace element concentration data of PM plotted in ternary diagrams allow to compare concentration data in ppm with those in ng m-2 d-1 and to identify enrichments which might be directly related to specific sources of emissions. Therefore, in order to identify these sources, filter dusts of various industries and chimney soot from domestic wood burning in the Black Forest have also been analyzed and plotted in the same triangles. Furthermore organic and inorganic fertilizers have been analyzed because they can be strongly enriched in trace metals and, therefore, fertilizer dust might significantly contribute to air pollution e.g. during agricultural activities or during reloading in the harbour. The data of tree bark biomonitoring are included in order to recognize differences in the past and present day air quality of the here studied environment (grey fields). The triangle to the left shows all data points; the different colours identify the different sites of sampling. For simplification the triangle to the right gives the range of trace element distribution characteristics for the different sampling points.

In the LaCeSm diagram (Figure 3A) the PM data points are scattered between the steel plant (SP) with comparatively important La enrichments and other emissions situated at the center of the diagram close to the upper continental crust (UCC) value (Taylor et McLennan, 1995). The UCC



**Figure 3:** Ternary diagrams for LaCeSm (A), LaCeV (B) and CdLaMo (C). The greyish fields are defined by tree bark biomonitoring (Lahd Geagea et al., 2007; 2008; Guéguen et al., 2011)

values are considered to represent the average chemical composition of "natural" unpolluted and crust-derived particles. Especially the samples from close to the industrial harbour (H, S3 and A1) are strongly influenced by steel plant emissions (SP). PM collected in urban areas (S1, K1, with a distance from SP > 3 km) are less influenced by these discharges and are close to UCC values. Samples from remote areas (BKG) have LaCeSm characteristics similar to UCC values. This is especially the fact for Ce and Sm values with a weak variability. Only La indicates a slight variability. It is difficult to decide in how far the PM from the urban areas (S1, K1) are also influenced by an UCC component. More probably, they are controlled by CWI, DWI or TPP emissions which have La, Ce, Sm characteristics very similar to that of UCC. In addition, the urban samples are more probably influenced by traffic emissions and by domestic wood burning. Particles from traffic emissions show highest Ce enrichments ranging between 30% and 45%. Tree bark collected close to traffic burden highways plot also in the field of traffic emissions. The PM variations are in general similar to those found in tree bark.

In the LaCeV diagram (Figure 3B) tree bark samples mainly plot between two end members represented by the natural pole (UCC) and PP, TPP, DWI and traffic emissions and an industrial pole in the V rich corner with SP, CWI and fertilizers; PM manifest a more heterogeneous distribution and especially some ambient aerosol samples collected in or close to the industrial area (H, S3 and A1) are enriched in La and V. A few tree bark samples from the same sampling site show similar enrichments. There has been so far no source with such chemical characteristics identified. The remaining PM samples from the industrial zone are clearly influenced by the SP and CWI emissions with comparatively important V enrichments (close to 100%) and by TPP and traffic emissions with Ce enrichments of up to 40% and 50%, respectively. SP and traffic emissions are enriched in V and might be involved in the PM from urban environments with comparatively high V contents. Samples with high Ce contents are most probably influenced by traffic emissions. But similar to some of the industrial samples, also a few urban particulate matter samples tend to La and Ce enrichments and might be influenced by wood burning or fertilizer sources situated on the low V side of the triangle. Samples from BKG are depleted in REE but highly enriched in V; they define a clear trend from the V corner with fertilizer, SP and CWI aerosol composition towards La and Ce enrichments; this La and Ce rich end-member composition might be related to traffic emissions, DWI emissions or BKG dust with UCC compositions. As discussed below, the isotope data exclude any fertilizers contribution to these PM samples. However, anthropogenic pollution from traffic and waste incinerator emissions at this remote site in the Vosges Mountains is possible as demonstrated in a previous study (Doucet et Carignan, 2001).

In the LaCdMo diagram the UCC plots together with chimney soot from wood burning, filter

dust from PP, fertilizer and soil dust in the La-rich corner (80-100%) (Figure 3C). The Mo corner is defined by filter dust from the CWI (100%) and the Cd corner is defined by filter dust from the SP and the DWI. The tree barks define a field in between these three end-members. PM have only been collected in the northern harbor and, therefore, in distance from the influence of the DWI. Most of the PM samples plot in between the La and Mo corners. Only the samples from close to the industrial area in the northern harbor (H, S3 and A1) and the SP show slight Cd enrichments pointing to Cd pollution from SP emissions. However, compared to tree barks the Cd enrichments are reduced. This might suggest that the actual filter units of the SP are more efficient at retaining Cd than years before. Some of the BKG samples are strongly Mo enriched and confirm the atmospheric pollution by industrial emissions.

### 3.3. Pb, Sr and Nd isotopic compositions of *PM*

The <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb and <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios of PM are plotted in Figure 4 and compared with those of the different industrial emission sources. Also included are data of PM collected 1994 to 1998 in France and Germany (Bollhöfer and Rosman, 2001) and PM collected 2005/2006 with an active sampler in the urban environment of Strasbourg and Kehl (Lahd Geagea et al., 2008). The yellow field represents data of tree bark biomonitoring (Lahd Geagea et al., 2007; Lahd Geagea et al., 2008; Guéguen et al., 2011). One recognizes that the PM collected between 1994 and 1998 (Bollhöfer and Rosman, 2001) have much lower Pb isotopic compositions than those collected very recently (Lahd Geagea et al., 2008) and during this study. This reflects the fact that since the phasing out of leaded, low radiogenic Pb in 2000, the relative contribution of industrial Pb to the atmospheric Pb pollution increased (Nriagu and Pacyna, 1988; Véron et al., 1999; Bollhöfer and Rosman, 2001). Thus, most of the analysed PM plot in the range of industrial emissions. Isotopic ratios of industrial emissions are compiled in Table 1. Only a few PM samples from the cities of Kehl (K1), Strasbourg (S1) and from close to traffic plot outside of this field toward lower ratios related to traffic emissions and gasoline soot (<sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb: 2.36; <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb: 1.09). Similarly, only a few samples plot outside the industrial field toward higher Pb isotopic composition values. These are samples from sites S1 in Strasbourg and site H in the industrial harbour. Only one baseline sample (BKG) from the Vosges Mountains shows clearly non-anthropogenic Pb isotopic compositions. The other BKG sample has industrial Pb isotopic compositions. This is in agreement with previous observations indicating that the uppermost part of the soil system at the BKG sampling site has been polluted by atmosphere derived anthropogenic Pb with Pb isotopic compositions similar to those of PM collected between 1995 and 2005/2006 (Stille et al., 2011).



**Figure 4:** <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb vs <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotope diagram for dust samples collected in the present study. Green field: PMs collected in Germany and France between 1994-1998 (6); Blue field: PMs collected with active samplers in 2005-2006 in the urban environment of Strasbourg-Kehl (8) Yellow field: tree bark biomonitoring in the same urban environment (15).

The Sr and Nd isotopic compositions of industrial filter dust (Table 1) show much larger variations than the corresponding Pb isotopic compositions (Figure 5). The PM plots within a triangle which is defined:

1) by end-member A corresponding to SP emissions with low  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios and low  $\epsilon_{_{Nd}}values.$ 

2) by end member B corresponding to traffic emissions with gasoline and diesel soot and emissions from CWI and DWI

3) by end member C corresponding to "natural dust" from soils or wood burning related to TPP, PP or domestic heating with wood. Some of the presented data shall be discussed in the following chapters more in detail, focused on the source contributions.



**Figure 5:** ɛNd vs <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotope diagrams: (**A**) different main sources of pollution are given: industries (end member A), traffic (end member B), wood burning and natural emissions (end member C). The grey plume results from tree bark biomonitoring (LahdGeagea et al. 2007; 2008; Guéguen et al., 2011). (**B**) Variation of Sr and Nd isotopic compositions in the dust samples of this study

### **3.4.** Temporal and Spatial Variations of Sr, Nd and Pb isotopic compositions and concentrations

Figure 6 shows mass deposition rates for Pb, Sr and Nd and corresponding isotopic compositions at S1 site for the period between December 2008 and August 2010. Five major events marked by significantly higher mass deposition rates are observable in April 2009 (E1), September 2009 (E2), February-March 2010 (E3), April 2010 (E4) and June 2010 (E5). The amount of Pb, Sr and Nd deposition in S1 varied between 386-2053 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 398-1663 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, 18-143 ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectively. Low mass deposition rates ( $< 600 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) have been observed during the summer (in July 2009, May 2010 and August 2010) and winter (October and December 2009). Pb, Sr and Nd isotopic ratios were also plotted in order to see if high level depositions can be related to specific isotopic compositions. Whenever the mass deposition rate was low, comparatively low <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotopic ratios (<0.7104) have been observed (Figure 6A). These ratios point to a mixed industrial signal of DWI, SP, PP or traffic emissions. On the other hand, increase in the dust mass deposition rate is at least in three cases also characterized by an increase of the  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr isotopic ratios (> 0.7104) (events E1, E2 and E3). Such ratios might be related to TPP and CWI emissions (0.711), chimney soot or suspended soil minerals (0.723). Nd isotopic composition values ( $\varepsilon_{Nd}$ ) values have been determined in only six dust samples from site S1 (figure 6B). Five of them represent periods of low deposition rates. They show generally rather high  $\varepsilon_{Nd}$  values ranging between -12.3 and -9.3. Only one sample collected in a period of low mass deposition (July 2009) has a low  $\varepsilon_{Nd}$  value of -15.2 (before E2). One small event of higher dust deposition (July 2010) has an even lower  $\varepsilon_{Nd}$  value of -17.8 (E5). The latter two values point to the presence of PM from the SP. However, the other and generally higher ɛNd values observed for the periods of low depositions point to the presence of PM from CWI, DWI, TPP,



PP, chimney soot, traffic emissions and suspended soil minerals.

**Figure 6:** Mass deposition rates at S1 site for Sr (A), Nd (B) and Pb (C), and corresponding isotopic compositions for the period between december 2008 - august 2010. Isotopic ratios of industrial sources or indicated in the arrow. Five major events are observable (E1 to E5).

The <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotopic ratios of PM collected at S1 during periods of low aerosol depositions are generally rather low and scatter between 1.158 and 1.140. Most of the industrial dust emissions (TPP, CWI, DWI, SP, PP) have low <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios ranging between 1.150 and 1.162 and, therefore, have Pb isotopic compositions rather similar to those of the collected dusts. Only the aerosol sample collected in May 2010 has an even lower <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb of 1.14 and points to the important presence of traffic emissions (1.13-1.16) and/or gasoline soot with an even lower <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratio of 1.09. Most of the samples collected during events have <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotopic ratios higher than those of industrial emissions ranging between 1.168 and 1.179. Such high ratios might be related to wood burning (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb of chimney soot: 1.166) or suspended soil dust from agricultural activities (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb: 1.180). The highest <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratio determined in our aerosol sample is close to a pre-anthropogenic dust composition (>1.194) (Shotyk et al., 2001). Only one event has a rather low <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratio of 1.154 and points similar to the corresponding Sr and Nd isotopic composition to industrial sources. Low <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotopic ratios have only been found in filter dust of DWI (1.152) and SP (1.151). Thus, suggesting that the Pb isotopic ratios yield the same source information like the Sr and Nd isotopic systems one might conclude that during this event (July 2010) SP emissions contributed not only important quantites of Sr and Nd but also of Pb to the PM sample. The dust events E3 and E4 have also been observed at the other three sampling stations BKG, K1 and A1 (Fig.7). The Sr-Nd isotope ratios of most of the samples collected during the E3 event at stations K1, A1, H (H4, H7) define a mixing curve with SP filter dust and soil and/or chimney soot from wood burning as mixing end members (Figure 8). One sample plots off this mixing curve (H7) and trends towards the corner A represented by traffic emissions, waste incinerator (CWI, DWI) and paper producer (PP). The samples collected before and after the event defines plumes which tend to evolve in a different way. The A1 plume of dusts collected before and after the E3 event appears to be controlled by a component with low <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and high ENd values (as observed for DWI, PP and gasoline-diesel soot) and a component with high  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios and low  $\epsilon_{_{Nd}}$  values as observed for Saharan Dust (Grousset and Biscaye, 2005). This is in agreement with previous observations on the Jungfraujoch (Swiss Alps) and in the Vosges Mountains indicating that aerosols originating not only from the regional natural and industrial urban environments but also from more distant regions like the Sahara in North Africa (Schwikowski et al., 1995; Lahd Geagea et al., 2008). Similar but less pronounced is the trend of the field for the K1 samples collected before and after the E3 event. K1 and A1 plumes are less influenced by SP emissions than the H plume. The Sr and Nd isotope data of the samples representing the E3 event can simply be explained by mixing of dust coming from at least three sources with isotopic end member characteristics of A, B and C (Fig.8). Alternatively the Sr and Nd isotopic characteristics of the samples might be the result of 2- component mixing. Various mixing curves have been calculated to fit the data of the E3 event using SP as one fixed end member and TPP PP, chimney soot or soil as other end-member. Instead of soil dust as radiogenic Sr end-member one could also consider the


from E1 to E5.

dust characterizing the E3 dust depositional event at the BKG station. This sample plots on the red fitting curve and has a Sr/Nd ratio of about 10 (Fig.8) (SI Table 2). The shape of the curves is strongly controlled by the Sr/Nd concentration ratios of the corresponding mixing end members. The fitting curve fits SP and four of the five dust samples collected during the specific event. The shape of the fitting curve is more convex than that of the mixing curve calculated by using SP and soil Sr and Nd isotopic compositions and concentrations. Using a Sr/Nd ratio of four for the soil (SI Table 1) one calculates a Sr/Nd ratio of 11 for the PM leaving the chimney of SP. This ratio is lower than that of the steel plants filter dust (14) used for the calculation of the less convex SP-soil curve. This suggests that the Sr/Nd element ratio fractionated and decreased during its travel from the different filtering units to the atmosphere. The mixing curves SP-PP, SP-TPP and SP-chimney soot rather exclude any mixing between emissions from steel plant and wood burning. The position of sample H7 above the mixing curve however, suggests that it contains not only steel plant and soil but also traffic derived Sr and Nd. Contributions from the CWI can be excluded from the SP-CWI mixing relationships (Fig.8). But also PP and DWI can be excluded because they are more than 3 respectively 6 km distant from the sampling point H7.



**Figure 8:**  $\varepsilon_{Nd}$  vs <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr isotope diagram for samples collected during the E3 event. The dotted lines are mixing curves calculated by using SP and various wood burning and natural emissions. The red line is the fitting curve for four PM samples.

#### 3.5. The Temporal and Spatial Variation of the atmospheric PCB concentrations

PCBs have been collected at the four permanent sampling stations BKG, K1, A1 and S1. They have been collected at station BKG in the period may 2009 until May 2010, at station S1 in the period November 2009 until June 2010, at station K1 and A1 in the period September 2009 until April 2010. Therefore, at station S1 PCBs have been collected only during event E3 and at stations K1 and A1 during events E2 and E3. The PCB baseline has been determined on samples collected in the Vosges Mountains (BKG) (Figure 7). Excluding the small PCB peaks in January 2010 and April 2010 one derives an average PCB concentration of 0.9 ng ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> for the baseline. Small peaks are observable for January 2010 (4.6 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) and April 2010 (3.4 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>). They might be related to wood burning (Hedman et al., 2006). The E3 event at the BKG station in the Vosges Mountains is marked similar to the urban samples by important Pb deposition rates but not by PCB pollution (Fig.6). The small observable PCB peak ends just before the beginning of the E3 event. The E3 event is accompanied by PCB concentrations of 6.8-4.0 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> at station S1, of 15.5-15.1 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> at station K1 and of 13.2-7.1 ng PAS<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> at station A1. Samples collected close to the harbor (K1 and A1) have significantly higher PCB values than the sample collected in the center of Strasbourg. The event E2, however, is not accompanied by atmospheric PCB pollution. No PCB data are available for the event E1. These observations indicate that the dust depositional event E3 is accompanied at sites S1, K1 and A1 by an increase of atmospheric PCB concentrations but not at the BKG station in the Vosges Mountains. Since the dust deposition rates and the atmospheric PCB are highest in the industrial harbor (K1) it probably also houses the dust and PCB source. Therefore, dust and PCB E3-event observed at the permanent sampling stations K1, A1 and S1 in the urban environment are probably related with each other and originate from the same source. The dust event observed at the same time at the permanent BKG station, however, is for reasons of its distance from this source (about 80 km) very probably not related to it but might be the result of Saharan dust depositions. The fact that the dust sample collected at the BKG station during the E3-event plots on the radiogenic Sr side of the red fitting curve (Fig.8) might suggest that not regional soil dust contributed to the urban dust composition but dust coming at that time from distant regions like the Sahara in North Africa.

#### 4. Conclusion

The trace element MDR presented in a spider diagram allow to recognize two principal sources of pollution: traffic and industrial emissions. Both of them are characterized by specific trace element enrichments. Trace element concentration triangles allow to recognize specific trace element source characteristics. The trace element data of the dust samples generally define distributions corresponding to those found by tree bark biomonitoring indicating similar atmospheric pollution for the past and present. Only in the case of the LaCdMo triangle one recognizes that the steel plant dominated Cd

trend observed from biomonitoring is not recognizable for the dust samples. This might suggest that the Cd emissions have recently strongly been reduced by new and more efficient filter units of the steel plant. For the period between December 2008 and August 2010 five major events marked by significantly higher trace element MDR have been observed. One of these events is accompanied by elevated PCB concentrations in the atmosphere. The dust and PCB events have their source in the industrial harbor. However, the source is not clearly to identify since several sources might have contributed to the isotopic signatures of the PM collected during the event. The time of dust collection has to be reduced in order to better identify the source signals

#### Acknowledgements

The technical assistance of S. Benarioumlil is gratefully acknowledged. This study has been financially supported by a thesis grant from the "Conseil Régional d'Alsace (France)" to F.G., by PEPS-EDD (Projets Exploratoires Pluridisciplinaires; Département Environnement et Développement Durable), by the city of Kehl (Germany), and by RE.A.L.I.SE (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement; France).

#### Supporting information

Tables given the trace metal of industries and pollutants sources are available in supporting information SI table S1, the trace metal mass deposition rate and isotopic ratios in tree barks in SI table S2 and the average mass deposition rate in SI table S3.

#### 5. References

Birmili, W., Hoffmann, T., 2006. Environmental pollutants, Particulate and Dust Pollution, Inorganic and Organic Compounds, Encyclopedia of Respiratory Medicine. Academic Press, Oxford, p. 110-120.

Biterna, M., Voutsa, D., 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. Environment International 31, 671-677.

Bollhöfer, A., Rosman, K.J., 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 1727-1740.

Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., Le Forestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: Implications for atmospheric lead source tracing. Environmental Science and Technology 39, 2018-2024.

Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zheng, J., Zhang, Y., Shan, Z., Zhang, G., Li, Y., 2008. Characteristics of trace elements and lead isotope ratios in PM2.5 from four sites in Shanghai. Journal of Hazardous Materials 156, 36-43.

Cheng, H., Zhang, G., Jiang, J.X., Li, X., Liu, X., Li, J., Zhao, Y., 2007. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. Atmospheric Environment 41, 4734-4747.

Choi, S.-D., Baek, S.-Y., Chang, Y.-S., 2008. Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant. Atmospheric Environment 42, 2479-2488.

Danadurai, K.S.K., Chellam, S., Lee, C.-T., Fraser, M.P., 2011. Trace elemental analysis of airborne particulate matter using dynamic reaction cell inductively coupled plasma - mass spectrometry: Application to monitoring episodic industrial emission events. Analytica Chimica Acta 686, 40-49.

Deniel, C., Pin, C., 2001. Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. Analytica Chimica Acta 426, 95-103.

Díaz-Somoano, M., Kylander, M.E., López-Antón, M.A., Suárez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M.R., Ferrat, M., Kober, B., Weiss, D.J., 2009. Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. Environmental

Science & Technology 43, 1078-1085.

Doucet, F.J., Carignan, J., 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: : an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. Atmospheric Environment 35, 3681-3690.

Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., Stille, P., 2010. Airborne Particles in the Urban Environment. Elements 6, 229-234.

Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. Chemical Geology 222, 149-167.

Guéguen, F., Stille, P., Millet, M., 2011. Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence. Chemosphere 85, 195-202.

Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Harding-Jones, P., Jones, K.C., 1995. PCBs in U.K. urban air. Environmental Science & Technology 2368-2376.

Halse, A.K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K.C., Breivik, K., 2011. Spatial variability of POPs in European background air. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 1549-1564.

Hedman, B., Näslund, M., Marklund, S., 2006. Emission of PCDD/F, PCB, and HCB from combustion of firewood and pellets in residential stoves and boilers. Environmental Science and Technology 40, 4968-4975.

Kulkarni, P., Chellam, S., Fraser, M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. Atmospheric Environment 40, 508-520.

Kupiainen, K., Klimont, Z., 2007. Primary emissions of fine carbonaceous particles in Europe. Atmospheric Environment 41, 2156-2170.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. Environmental Science & Technology 42, 692-698.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Perrone, T., Aubert, D., 2008. Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges

mountains (France) and the Central Swiss Alps. Applied Geochemistry 23, 1703-1714.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. Science of the Total Environment 373, 404-419.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). Atmospheric Environment 36, 4023-4035.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Gibbons, W., 2008. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter. Environmental Science and Technology 42, 6502-6507.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.

Pin, C., Santos Zalduegui, J.F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. Analytica Chimica Acta 339, 79-89.

Schwikowski, M., Seibert, P., Baltensperger, U., Gaggeler, H.W., 1995. A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. Atmospheric Environment 29, 1829-1842.

Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. Science of the Total Environment 408, 2357-2368.

Shotyk, W., Weiss, D., Kramers, J.D., Frei, R., Cheburkin, A.K., Gloor, M., Reese, S., 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 14C yr bp. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 2337-2360.

Steinmann, M., Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. Applied Geochemistry 12, 607-623.

Stern, G.A., Halsall, C.J., Barrie, L.A., Muir, D.C.G., Fellin, P., Rosenberg, B., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., Pastuhov, B., 1997. Polychlorinated Biphenyls in Arctic Air. 1. Temporal and Spatial Trends: 1992–1994. Environmental Science & Technology 31, 3619-3628.

Stille, P., Pourcelot, L., Granet, M., Pierret, M.-C., Guéguen, F., Perrone, T., Morvan, G., Chabaux, F., 2011. Deposition and migration of atmospheric Pb in soils from a forested silicate catchment today and in the past (Strengbach case); evidence from 210Pb activities and Pb isotope ratios. Chemical Geology 289, 140-153.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. Reviews of Geophysics 33, 241-265.

Teresa de la Cruz, M., Laborda, F., Callén, M.S., López, J.M., Mastral, A.M., 2009. Study of Pb sources by Pb isotope ratios in the airborne PM10 of Zaragoza, Spain. J. Environ. Monit. 11, 2052.

VDI 2119, Messen von Immissionen - Passive Probenahme mit einem Grobstaubsammler zur Charakterisierung von Einzelpartikeln und Berechnung der größenfraktionierten Massenkonzentration ICS: 13.040.01, Berlin: Beuth Verlag 2011, (in press), s. d. .

Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. Atmospheric Environment 33, 3377-3388.

Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 2000. Insights into the global distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environmental Science and Technology 34, 2952-2958.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 37, 1352-1359.

White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chemical Geology 167, 257-270.

Widory, D., Liu, X., Dong, S., 2010. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing. Atmospheric Environment 44, 3679 - 3687.

Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, C., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. Atmospheric Environment 38, 953-961.

Winiwarter, W., Kuhlbusch, T.A.J., Viana, M., Hitzenberger, R., 2009. Quality considerations of European PM emission inventories. Atmospheric Environment 43, 3819-3828.

# **Conclusion générale**

Les objectifs de cette thèse étaient de qualifier les niveaux de concentrations des polluants organiques et inorganiques dans la zone industrielle de Kehl et Strasbourg, et d'étudier l'impact de cette zone sur les zones urbaines et rurales. Pour mener à bien cette étude, différentes stratégies ont été mises en place : les biomonitors ont permis d'estimer la pollution passée au moyen des polluants accumulés dans l'écorce d'arbres tandis que les capteurs passifs ont permis de quantifier les masses déposées, aussi bien en PCB qu'en métaux, dans la zone industrielle, dans le centre-ville de Strasbourg et de Kehl ainsi qu'en milieu rural soumis à l'influence des rejets industriels. Le fond géochimique de la région a également été étudié au site expérimental du Strengbach (Aubure) dans les Vosges (altitude 1000m).

#### 1. Les écorces d'arbres : l'étude du passé

Les chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse illustrent les différents résultats obtenus sur les écorces d'arbres. Différents niveaux de concentrations en PCB ont été établis et indiquent que les échantillons prélevés à proximité de la zone industrielle et des grands axes de transport routier ( $\Sigma_7 PCB_{ind}$  : 29±7 ng.g<sup>-1</sup> (#80) et 37±11 ng.g<sup>-1</sup> (#54)) ont des concentrations plus élevées que les échantillons prélevés en milieu urbain et forestier ( $\Sigma_7 PCB_{ind}$  : <7±2 ng.g<sup>-1</sup> ). Les concentrations en PCBs déterminées dans les écorces de la ville de Kehl (62±16 ng.g<sup>-1</sup>, 134±35 ng.g<sup>-1</sup> et 128±34 ng.g<sup>-1</sup>) ne sont pas explicables par une contamination actuelle (cf. chapitre 6) et sont le résultat d'une contamination passée, probablement due à l'ancienne utilisation de ce site comme décharge et/ou à un incendie ayant touché cette zone.

L'étude des métaux a permis d'établir l'étendue des zones touchées par la pollution métallique et d'y caractériser les éléments impliqués. Grâce à la signature métallique obtenue à partir des cendres des filtres placés en sortie de cheminée de chaque industrie, les diagrammes ternaires sont utilisés pour tracer les émissions industrielles. Cette méthode est efficace pour identifier notamment les rejets de l'aciérie grâce à l'enrichissement en terres rares légères. Les rejets de l'incinérateur de déchets domestiques sont caractérisés par un enrichissement en Cd, visible aussi sur les écorces d'arbres analysées sur le pourtour de cette usine. Pour identifier les pollutions à l'échelle locale, l'utilisation de l'indice de géoaccumulation est plus intéressante que celle du facteur d'enrichissement (EF) dans la mesure où ce dernier donne les enrichissements par rapport à la croûte continentale. Aussi bien en milieu naturel qu'en milieu industriel, les EF ont les mêmes ordres de grandeur selon les différents éléments. Ce dernier facteur précise donc surtout les propriétés physico-chimiques des éléments mais rend difficile l'identification de la contribution anthropique. Cet indice n'apparaît pas assez fin pour reconnaître les émissions anthropiques et pour être utilisé à des fins environnementales (Reimann et De Caritat, 2000). Alors que le but est d'établir la pollution à l'échelle locale, normaliser les échantillons par rapport à un échantillon local de référence est plus judicieux. En choisissant d'utiliser

l'indice de géoaccumulation  $I_{geo}$ , non seulement une normalisation par rapport à un échantillon local est effectuée, mais le niveau de contamination selon des gammes de valeurs est également caractérisé, du non contaminé à très fortement contaminé. Dans cette optique, l'établissement de l'indice de géoaccumulation total «  $I_{geo-TOT}$  », défini à partir de la somme géométrique de tous les indices de géoaccumulation élémentaire, permet d'évaluer le niveau de contamination métallique pour toute la zone d'étude. Cet indice est très puissant et permet de visualiser, grâce à l'utilisation des cartes de distribution les zones les plus touchées, dans le cas présent la zone industrielle. Cependant, les axes de transport routier sont aussi discernables par les émissions liées aux véhicules.

La combinaison de cet indice de géoaccumulation total et d'un indice de géoaccumulation calculé de la même manière pour les PCBs, en prenant cette fois comme site de référence l'échantillon d'écorce prélevé dans les Vosges ( $\sum_{7PCBind} = 4ng.g^{-1}$ ) (uniquement pour les PCBs) permet, elle, d'identifier une double contamination organique et inorganique (figure 1).



**Figure 1 :** Comparaison du niveau de contamination en PCB par rapport au niveau de contamination en métaux dans les écorces d'arbres de la région d'étude. A) L'indice de géoaccumulation total  $I_{geo-TOT}$  calculé pour les métaux est représenté selon le code couleur allant du bleu au vert-jaune. Les coordonnées géographiques des différents échantillons sont représentés sur l'axe X et Y. B) L'indice de géoaccumulation calculé pour les PCB  $I_{geo-PCB}$  (référence : échantillon n°65, forêt des Vosges) sur l'axe vertical et indice de géoaccumulation total  $I_{geo-TOT}$  calculé pour ces mêmes échantillons (référence : échantillon n°77, forêt d'Erstein).

De toute évidence, les échantillons du centre-ville de Kehl ont les  $I_{geo-PCB}$  les plus élevés (>4) pour des indices  $I_{geo-TOT}$  compris entre 2.21 et 2.65. Ces valeurs indiquent donc une contamination en PCB plus importante que la contamination en métaux. Par contre, un seul site a été échantillonné dans la zone industrielle pour les analyses à la fois de PCB et de métaux. Celui-ci indique une contamination très faible en PCB ( $I_{geo-PCB}$ =1.4) mais plus élevée en métaux ( $I_{geo-TOT}$ =2.84).

Dans le chapitre 5, le même type de graphique présentant l'indice  $I_{geo-TOT}$  avec les isotopes a montré la possibilité d'identifier les diverses sources de contamination. L'impact des émissions de véhicule avec les essences au plomb reste important dans les écorces d'arbres, ce qui permet d'affirmer par ailleurs que le temps de résidence des particules atmosphériques est assez long (>10 ans) dans la mesure ou l'influence de cette source est encore enregistrée, malgré l'interdiction des essences au plomb en 2000. Les isotopes du Nd sont les plus discriminants parmi les rapports isotopiques industriels, avec un signal très différent entre l'aciérie d'une part et les incinérateurs, la centrale thermique ou les essences d'autre parts. L'étendue de la zone touchée par les rejets de l'aciérie est nettement établie par la carte de distribution en  $\varepsilon_{Nd}$  (figure 2).

Par cette étude l'intérêt du biomonitoring est vérifié et montre que celui-ci permet, dans le cadre d'étude environnementale et d'étude de l'impact des émissions industrielles, de connaître et de définir quelles sont les zones les plus vulnérables à la pollution industrielle et urbaine (figure 2). La zone industrielle nord est touchée non seulement par une pollution en métaux, comme l'indiquent aussi les mesures isotopiques, mais aussi par une pollution en PCB. Le pourtour de l'aciérie (SP) est fortement concentré en divers métaux, en particulier le Co, Fe, Cr, Ni et Sn. La contamination en PCBs des écorces a également été mise en évidence dans cette zone. La zone industrielle sud est également touchée par la pollution due aux industries qui y sont installées (manufacture de papier (PP), incinérateur de déchets domestiques (DWI)). Une pollution en Cd est notamment observée. Les isotopes du Pb autour de la manufacture de papier permettent de discerner les rejets de cette industrie malgré un signal proche de celui du naturel. La contribution du trafic est également importante dans cette zone. A l'ouest du centre de Strasbourg, à proximité de la gare ferroviaire et de l'autoroute, une pollution en métaux caractéristique des émissions du trafic (Sb, Sn et Pb) est également révélée par les isotopes du Pb (figure 2). Grâce aux isotopes du Sr, les émissions des suies d'échappements sont également tracées par interpolation des données isotopiques le long du Rhin, indiquant probablement des émissions dues au trafic fluvial.

Même si aujourd'hui les mécanismes d'absorption des polluants sur l'écorce, le temps de résidence propre à chaque élément ou encore la possible perte de polluants sous l'action de la pluie ne sont peu ou pas compris, toutes les études réalisées à partir des écorce d'arbres s'accordent sur une accumulation de plusieurs années et montrent qu'ils sont de bons indicateurs de la qualité de l'air. Les résultats sont certes moyennés sur toute la période d'accumulation, mais l'information recueillie est suffisante pour constater l'impact des pollutions passées.



**Figure 2 :** Synthèse de la caractérisation des polluants dans les écorces d'arbres grâce aux cartes interpolées des isotopes du Sr, Nd, Pb, de l'indice de géoaccumulation total, et des données en PCB. Les contours des émissions principales sont ici représentés. Les industries indiquées sont la manufacture de papier (PP), l'incinérateur de déchets domestiques (DWI), l'incinérateur de déchets chimiques (CWI), la centrale thermique (TPP) et l'aciérie (SP). La raffinerie de Reichstett est également indiquée (OR).

La figure 3 montre clairement que les analyses des écorces d'arbres sont comparables à celles des poussières atmosphériques, et ceci grâce à la comparaison des facteurs d'enrichissement des écorces d'arbres et des poussières collectées aux mêmes sites.



**Figure 3 :** Facteur d'enrichissement (EF) calculé pour la zone industrielle (A): moyenne de tous les échantillons de poussières H et l'échantillon d'écorce d'arbre n°54, et pour le site d'Aubure (forêt des Vosges) (B): moyenne de tous les échantillons de poussières BKG et l'échantillon d'écorce d'arbre n°65.

Excepté pour quelques éléments tels que Ni et Mo, on observe les mêmes profils d'enrichissement par rapport à la croûte continentale entre la matrice écorce d'arbre et les poussières atmosphériques. Cette analyse confirme que les écorces d'arbres sont des bio-indicateurs de la pollution de l'air.

#### 2. Les mesures actuelles de l'air : utilisation des capteurs passifs

Les mesures effectuées à l'aide des capteurs passifs pour mesurer les taux de dépôts élémentaires actuels dans l'air de la région de Strasbourg Kehl indiquent tout d'abord que les masses déposées en milieu urbain et surtout en milieu forestier sont assez faibles par rapport à celles mesurées en milieu industriel et à proximité des grands axes de transport. Ceci est valable aussi bien pour les émissions de PCBs que pour celles de métaux dans l'atmosphère.

Les émissions de PCB sont légèrement plus élevées dans la zone portuaire qu'en milieu urbain, et beaucoup plus faibles en milieu forestier éloigné de toutes les sources de contamination directe telles que les émissions industrielles et r outières. Les valeurs moyennes sont légèrement plus faibles en milieu industriel (3.3 ng.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) par rapport à S1 (3.1 ng.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), K1 (4.6 ng.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) ou A1 (4.1 ng.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>), mais nettement supérieures aux concentrations mesurées à Aubure (1.3 ng.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>) (figure 4). La valeur plus faible en milieu industriel vient du fait qu'elle est calculée sur un nombre plus grand d'échantillons (tous les échantillons H). En faisant la moyenne des échantillons

mesurés uniquement aux mêmes périodes que A1 et K1, on obtient une valeur de 4.8 ng.PAS<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>. La calibration des capteurs passifs réalisée avec un capteur actif a permis d'établir les moyennes des concentrations mesurées sur les différents sites. Comparée aux autres valeurs de la littérature, il ressort d'abord que la contamination de l'air en PCB n'est ni nulle, ni alarmante : les taux mesurés sont « normaux » pour une agglomération de la taille de Strasbourg-Kehl.

Les deux grands types d'émetteurs de particules (industrie et trafic) observés dans les écorces d'arbres n'ont pas les mêmes profils d'émission: les métaux faisant partie du groupe des éléments de transition (V, Fe, Cr, Co, Mo, Cd, Ni, As, Zn et Pb) dans la classification périodique sont principalement émis par les procédés industriels, alors que les émissions liées au trafic (Cu, Sn, Sb, Rb, Cs, Y, Zr, REE, U, Th, Al, Sr, Ba Mn et V) sont dues à la fois à l'usure des pièces métalliques des véhicules et la remise en suspension des poussières du sol. Les diagrammes ternaires, déjà utilisés pour tracer les pollutions dans les écorces d'arbres, sont comparés cette fois à ceux réalisés avec les poussières. Globalement, les mêmes variations sont observées entre les échantillons issus de la zone industrielle, du milieu urbain ou rural. Cependant, les émissions actuelles en Cd semblent être inférieures au niveau mesuré dans les écorces à proximité de l'aciérie.

Les valeurs moyennes des masses élémentaires déposées pour les différents sites échantillonnés : zone industrielle (H), zone rurale (A1), et les deux zones urbaines (S1 et K1) sont représentées à l'aide de diagrammes multi-élémentaires (figure 4). La moyenne des échantillons d'Aubure (BKG) est également représentée. L'échantillon noté trafic-S2 est la moyenne des quatre échantillons collectés à proximité d'une autoroute de la ville de Freiburg en Allemagne, et des trois échantillons prélevés à Strasbourg S2 au pied de l'institut (LHyGeS) duquel se trouve le capteur S1 (sur le toit). Il s'avère que la quantité de poussières collectées en S2 est bien plus importante que celle du toit, en raison de la proximité immédiate du boulevard de la Victoire (Strasbourg). L'installation simultanée de plusieurs capteurs à différents sites pendant une période de huit mois a mis en évidence quelques « événements » caractérisés par des dépôts de poussières plus importants par rapport à d'autres périodes. Ces variations sont constatées sur les différents sites urbains et ruraux. Les isotopes du Sr, Nd et du Pb ont permis d'élucider en grande partie quels sont les principaux émetteurs des poussières aussi bien pour les périodes de faible dépôt que pour les périodes de dépôts élevés.

Les valeurs isotopiques moyennes propres à chaque site sont indiquées sur le diagramme  $\varepsilon_{Nd}$  vs Sr (figure 4). Le site le plus riche en Sr radiogénique est logiquement celui de la forêt des Vosges, à Aubure avec un rapport <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de 0,71284, suivi de K1 (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,71167) et A1 (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,71131). Les échantillons provenant de la zone industrielle, de S1 et du trafic ont des valeurs proches en Sr : 0,71013; 0,71015 et 0,71007 respectivement. Les variations isotopiques en Nd montrent par contre que les échantillons H et S1 sont ceux qui ont les valeurs les plus influencées par l'aciérie



**Figure 4 :** Synthèse de la caractérisation des polluants organiques et inorganiques dans la région de Strasbourg-Kehl à l'aide des capteurs passifs. Les principaux sites d'échantillonnage sont indiqués. Les industries indiquées sont la manufacture de papier (PP), l'incinérateur de déchets domestiques (DWI), l'incinérateur de déchets chimiques (CWI), la centrale thermique (TPP) et l'aciérie (SP). La raffinerie de Reichstett est également indiquée (OR).

 $(\varepsilon_{Nd}$ =-17.5) avec notamment  $\varepsilon_{Nd}$ = -13.1 en S1. Cette valeur est plus basse que celle obtenue en H, étant donné qu'un seul capteur était disposé au moment où le signal de l'aciérie a été le plus fort. Les échantillons de la zone industrielle et du village d'Auenheim, fortement exposés aux émissions de l'aciérie, ont quant à eux la même valeur moyenne de  $\varepsilon_{Nd}$ = -11.8. Les émissions prélevées à proximité des axes routiers tendent vers le signal des suies des gaz d'échappement. On trouve donc un pôle marqué par les émissions industrielles en H et S1 et un pôle caractérisé par des émissions naturelles et/ou d'origines « naturelles » (incinération du bois) (BKG, K1 et A1).

Les isotopes du Pb montrent que les émissions du trafic sont le plus faiblement radiogéniques avec un rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de 1.148 (figure 4). Comme démontré par l'analyse des écorces d'arbres, le site K1 situé au centre-ville de Kehl est soumis aux émissions du trafic, avec un rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de 1.152. Les échantillons H, A1 et BKG ont respectivement des valeurs de <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de 1.156, 1.158 et 1.157. La valeur la plus radiogénique est trouvée au site S1 (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb = 1.162). Les contributions du chauffage domestique et des industries brûlant du bois et peuvent expliquer ces valeurs plus élevées, ainsi que des poussières d'origine naturelle.

En comparant les données acquises à partir des capteurs passifs et les données acquises lors de la thèse précédente (M. Lahd Geagea, 2007) à partir de capteurs actifs collectant les particules de taille inférieure à 2.5µm et 10µm, la figure 5 montre l'intérêt des capteurs passifs de type sigma-2.



**Figure 5 :** Comparaison des valeurs isotopiques du Pb obtenues avec les capteurs passifs sigma-2 entre 2009-2010 et les capteurs actifs collectant les  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  en 2005-2006

Les gammes de variation des rapports isotopiques <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb se situent entre 1.144 et 1.182 pour les échantillons collectés par les capteurs actifs en 2005 et 2006 et entre 1.133 et 1.179 pour les échantillons collectés par les capteurs passifs en 2009-2010. Il ressort donc que, malgré des échantillons moyennés sur quatre semaines, les variations mesurées sont suffisamment importantes pour que les capteurs passifs soient un substitut aux capteurs actifs.

Toutefois, les variations isotopiques mesurées pour chaque site sont souvent influencées par les émissions industrielles, sans qu'il soit possible de clairement les discriminer. Finalement, la durée d'échantillonnage de quatre semaines choisie pour accumuler une quantité suffisante de poussières pour les analyses isotopiques est le facteur limitant. En réduisant cette durée à une ou deux semaines, les variations seraient probablement plus fines, et rendraient plus « évidente » l'identification des sources d'émissions et des événements à fort taux de déposition. Ceci suppose donc d'avoir des capteurs avec un corps plus large pour recueillir plus de poussières.

De plus, au cours de ces deux années d'échantillonnage, les capteurs étaient en place lorsque le volcan Eyjafjallajökull en Islande est rentré en éruption. Les poussières collectées à ce moment à Kehl, suite au nuage ayant recouvert l'Europe les jours suivant l'éruption ne portent malheureusement pas la signature des poussières collectées directement en Islande. Un signal fortement anthropique a été mesuré sur cette période, avec un rapport en  $\varepsilon_{Nd}$  de -9.5 en Alsace alors que les poussières volcaniques ont un  $\varepsilon_{Nd}$  de +6.8 (figure 6).



**Figure 6 :** Diagramme Sr-Nd des poussières collectées en Islande suite à l'éruption du volcan islandais le 16 avril 2010, et les poussières recueillies à Strasbourg-Kehl à la même période. L'échantillon « K2 ash » a été collecté le 18 avril 2010 à Kehl.

Dans ce cas, il apparaît que les émissions industrielles « contaminent » le signal porté par ces poussières d'origine lointaine. Une étude portant sur la minéralogie des poussières pourrait apporter

de nouveaux arguments sur l'origine des particules, et permettrait de comprendre comment une telle perte de signal à partir d'un substrat peut avoir lieu.

De même l'influence des poussières du Sahara n'a pas pu être démontrée ici, alors que leur transport sur de longues distances est connu (Grousset et Biscaye, 2005). Une étude uniquement basée sur la composition chimique et isotopique des particules grossières ne permet sans doute pas de les caractériser.

Finalement cette étude a permis d'observer les niveaux de concentration des polluants organiques et inorganiques à l'échelle de la région. En couplant l'analyse des PCBs avec celles des métaux, la caractérisation des émissions a pu être établie : les deux formes de pollution ne sont pas toujours concomitantes. La difficulté principale de ce travail réside dans l'identification des sources. Hormis l'aciérie, il n'est pas toujours évident de distinguer entre les différentes sources. L'analyse isotopique est un atout majeur pour les études environnementales. Cependant, l'utilisation des isotopes du Pb a ses limites pour distinguer entre les sources industrielles. Le Nd est un bon outil pour les émissions métallurgiques. Comme il a été observé dans ce travail, quelques événements particuliers liés également à des émissions de PCBs sont sans doute produits par les émissions domestiques ou d'origine naturelle. Dans ces cas, l'utilisation des nouveaux traceurs isotopiques tel que le Cd pourrait être une alternative et apporter de nouvelles perspectives dans la recherche des sources de pollution.

L'étude portant sur les éléments traces montre l'ubiquité de la pollution pour de nombreux éléments, ceci en raison de l'importance du trafic routier qui remet en suspension dans l'air les particules. De plus, l'usure des pièces métalliques et des composants des véhicules contribue à l'apparition de nouveaux polluants. Le Sb étant une espèce très volatile comme le Pb, sa concentration augmente également. Les émissions industrielles diminuent tout de même depuis plusieurs années.

Le niveau de la contamination dans la région de Strasbourg Kehl a pu être établi à partir des écorces d'arbres afin de qualifier la pollution passée en métaux, en PCBs et également en PCDD/ Fs pour la zone industrielle. Les capteurs passifs sont un bon outil pour caractériser le degré de la pollution actuelle que ce soit en polluants organiques ou inorganiques.

### 3. Références

Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. Chemical Geology 222, 149-167.

Reimann, C., Caritat, P. de, 2000. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. Environmental Science & Technology 34, 5084-5091.

## Liste des figures Liste des tableaux

Chapitre 1
Figure 1 : Emissions, transports et dépôts de polluants
Figure 2 : Distribution du temps de résidence en fonction de la taille des particules et de l'altitude (Prospero et al., 1983)
Figure 3 : (A) Distribution de la taille des particules en nombre (courbe rouge) et en volume (courbe violette). L'origine des particules est indiquée en gris, le mode de formation est indiqué dans les rectangles blancs. (B) Procédés de dépôt des aérosols. (C) Dépôt des particules dans le système respiratoire. (Gieré et Querol, 2010)
Figure 4 : Coupe transversale du tronc de l'arbre (http://www.afd-ld.org)
Figure 5 : Formule chimique développée des PCBs. Le chiffre indique la position des atomes de Cl
Figure 6 : Estimation de l'utilisation des PCBs en tonnes cumulées (Breivik et al., 2002) 36
Figure 7 : Formule chimique développée (a) des PCDDs et (b) des PCDFs
Figure 8: <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb en fonction de <sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb. Trafic routier (Monna et al., 1997), industries métallurgiques: (Véron et al., 1999) aciérie : (Lahd Geagea et al., 2008a), incinérateurs : (Mukai et al., 1993; Hamester et al., 1994; Chiaradia et Cupelin, 2000; Lahd Geagea et al., 2008a), minerai de Pb pôle A, B et C : (Bollhöfer et Rosman, 2001), charbon : (Kober et al., 1999), sédiments pré-industriels : (Elbaz-Poulichet et al., 1986). Aérosols : Grenoble 97-99, Allemagne 94-98 et France 1994-1998, Italie 1998-1999: (Bollhöfer et Rosman, 2001); Strasbourg 2005-2006 : (Lahd Geagea et al., 2008a), Alpes 1998-1999 : (Veysseyre et al., 2001)
Figure 9: Rapports isotopiques du Nd et Sr pour le manteau et la croûte continentale. La courbe de mélange est calculée entre le manteau et les valeurs isotopiques des roches granitiques des Vosges. Le signal industriel caractérise les incinérateurs, l'aciérie, la centrale thermique de la région d'étude. (Figure modifiée d'après Aubert et al., (2001); Grousset et Biscaye, (2005); Lahd Geagea et al., (2008b); Thevenon et al., (2011))
Chapitre 2
Figure 1 : Carte de situation de la région étudiée. (©REKLIP)
<b>Figure 2 :</b> Les grands sites industriels et leurs situations dans la région étudiée
Figure 3 : Champ du vent à 25 m au dessus du sol pour un flux d'ouest (a) et est (b) en altitude (simulation numérique, ©REKLIP)
Figure 4: Température moyenne annuelle (a) et température moyenne de janvier (b) ; ©REKLIP
<b>Figure 5 :</b> Carte de situation des sites d'échantillonnage des capteurs passifs : PAS et sigma-2. 79
Figure 6 : Sites d'échantillonnages permanents : Strasbourg (S1), Auenheim (A1), Kehl (K1) et Aubure (BKG)
Figure 7 : Carte de l'échantillonnage des écorces
Figure 8 : Perceuse utilisée pour le prélèvement de l'écorce
Figure 9 : Schéma du capteur passif sigma-2, à gauche vue d'extérieur, à droite vue d'intérieur

	avec la coupelle
Fig	are 10 : Schéma du capteur passif pour les PCBs
Fig	<b>tre 11 :</b> Comparaison des taux de déposition massique en mg.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> déterminées par analyse optique, et des valeurs déterminées par ICP-MS et ICP-AES : en A, masses élémentaires brutes, en B, masse en oxyde et sulfate calculée pour tous les échantillons, en C, masse en oxyde et sulfate calculée pour les échantillons sauf le trafic et en D, masse en oxyde et sulfate calculée pour les échantillons de Aubure (BKG). La droite rouge représente la corrélation théorique 1:1
Fig	<b>ire 12 :</b> Rendement d'évaporation de quelques PCBs
Fig	<b>ire 13 :</b> Schéma de la cellule ASE pour les écorces
Fig	are 14: Gradient de puissance imposé au micro-onde pour le protocole d'attaque des
	végétaux, Sandroni, (2003)
Fig	are 15 : Contrôles des standards de références au MC-ICP-MS pour le Pb et Nd, et au MC-ICP-MS et TIMS pour le Sr.102
Chapit	e 3 105
Fig	<b>ire 1 :</b> Map showing sampling sites of tree barks (circles) and industrial sites (triangles). CWI: chemical waste incinerator, DWI: domestic waste incinerator, TPP: thermal power plant, SP: steel plant, BHPS: bio-mass heating power station, OR: oil refinery, PP: paper producer
Fig	<ul> <li>are 2: Concentrations of PCDD/F homologues in tree bark (ng.kg-1) collected in the industrial harbor. D and F are for Dioxins and Furans respectively, the number indicates the number of chlorines</li></ul>
Fig	<ul><li>a) concentration of siderophile (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo), chalcophiles (Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Pb), lithophiles (others elements) and PCBs and b) Ba and PCBs at the different sampling sites.</li></ul>
Fig	<b>tre 4 :</b> PCA analyses executed for trace metal concentrations and total PCB. In black full line circle «group 1»: the more polluted samples, in grey dotted line «group 2»: slightly polluted, in grey points «group 3»: enriched in Cd
Chapit	e 4
Fig	<b>ire 1 :</b> Map showing sampling sites of tree barks (circles) and industrial sites (triangles). CWI: chemical waste incinerator, DWI: domestic waste incinerator, TPP: thermal power plant, SP: steel plant, BHPS: bio-mass heating power station, OR: oil refinery, PP: paper producer
Fig	<b>Ire 2 :</b> Ternary diagrams of LaCeSm, LaCeV and CdLaMo. In grey are represented PMs from Moreno et al., (2008)
Fig	<b>ure 3 :</b> Enrichment factor (EF) (X/Nd)sample/(X/Nd)UCC calculated for industries (A) and barks (B) #9 : close to SP, #31 close to traffic and #84 in rural area
Fig	<b>ire 4 :</b> Geoaccumulation indices calculated for different elements, in function of the type of environments. The box represents the 1st and 3rd quartiles. The end of the whiskers the 10th and 90th percentile
Fig	are 5: A) IGEO-tot calculated for tree barks . B) Contour IGEO-tot indices map for

S	Strasbourg-Kehl region (software Aabel 3). Principal freeways are indicated by dotted lines
SI Figure S	S1: Al and V geoaccumulation index, in tree barks
SI Figure S	<b>52:</b> Mo, As, Cd and Hg geoaccumulation index, in tree barks
SI Figure S	<b>63:</b> Co, Fe, Cr and Ni geoaccumulation index, in tree barks
SI Figure S	54: Sb, Sn, Pb and U geoaccumulation index, in tree barks 150
Chapitre 5	
Figure 1 : 1 ( 1 1	Map showing sampling sites of tree barks (circles) and industrial sites (triangles). CWI: chemical waste incinerator, DWI: domestic waste incinerator, TPP: thermal power plant, SP: steel plant, BHPS: bio-mass heating power station, OR: oil refinery, PP: paper producer
<b>Figure 2 :</b> ] <sub>8</sub>	Isotope diagrams of <b>A</b> ) $^{208}$ Pb/ $^{204}$ Pb vs $^{206}$ Pb/ $^{204}$ Pb, <b>B</b> ) $\epsilon_{Nd}$ vs $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb and <b>C</b> ) $\epsilon$ Nd vs $^{37}$ Sr/ $^{86}$ Sr in tree barks
Figure 3 : 1 8 9 1 1 1 1 1	Industrial and traffic emissions derived from Sr, Pb and Nd isotopic compositions of tree bark. Principal freeways are indicated by dotted lines. A) Distribution of the <sup>37</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr isotope ratios. B) Distribution of the <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb isotope ratios. C) Distribution of the <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd isotope ratios expressed as $\varepsilon_{Nd}$ values. D) Detail of the northern narbour. Principal emission plumes elucidated by the $\varepsilon_{Nd}$ values. (The software used: Aabel 3)
Figure 4 : 2	3D-plot of geographical coordinates (X,Y axis) and total geoaccumulation index (Z axis). Colors represent the ɛNd variations. The software used: Aabel 3
Chapitre 6	
Figure 1 : 1	Map showing sampling site of PAS (circles) and industrial sites (triangles). CWI: chemical waste incinerator. DWI: domestic waste incinerator. TPP: thermal power plant. SP: steel plant. BHPS: bio-mass heating power station. PP: paper producer. OR: bil refinery
Figure 2 : S	Spatial and temporal trend. PCBs concentrations in urban (K1 and S1), rural area close to the industrial area (A1) and in a remote area in the Vosges Mountains (BKG). 187
Figure 3 : 1	PCB concentrations during particular events: A: April 2009 B: February 2010. C: March 2010
Figure 4 : 1 s t	PCB homologues distribution at sites A1, K1 and S1. The date indicates the start of sampling period (4 weeks except in january 2 weeks) In blue are PCB-tri, red: PCB-tetra, green: PCB-penta, purple: PCB-hexa. 190
Chapitre 7	
Figure 1 : ( ( c	Map showing sampling sites of sigma-2 collectors and passive air sampler (PAS) (circles) and industrial parks (triangles). CWI: chemical waste incinerator, DWI: domestic waste incinerator, TPP: thermal power plant, SP: steel plant, BHPS: bio- mass heating power station, OR: oil refinery, PP: paper producer
Figure 2 : S	Spider diagram showing trace metal concentrations in dust samples collected close to

traffic, in the harbour (H), in the cities of Strasbourg and Kehl (K1, S1), in the village

- Figure 4: <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb vs <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb isotope diagram for dust samples collected in the present study. Green field: PMs collected in Germany and France between 1994-1998 (6); Blue field: PMs collected with active samplers in 2005-2006 in the urban environment of Strasbourg-Kehl (8) Yellow field: tree bark biomonitoring in the same urban environment (15).
- **Figure 6 :** Mass deposition rates at S1 site for Sr (A), Nd (B) and Pb (C), and corresponding isotopic compositions for the period between december 2008 august 2010. Isotopic ratios of industrial sources or indicated in the arrow. Five major events are observable (E1 to E5).

#### 

- Figure 2 : Synthèse de la caractérisation des polluants dans les écorces d'arbres grâce aux cartes interpolées des isotopes du Sr, Nd, Pb, de l'indice de géoaccumulation total, et des données en PCB. Les contours des émissions principales sont ici représentés. Les industries indiquées sont la manufacture de papier (PP), l'incinérateur de déchets domestiques (DWI), l'incinérateur de déchets chimiques (CWI), la centrale thermique (TPP) et l'aciérie (SP). La raffinerie de Reichstett est également indiquée (OR).. 234
- Figure 4: Synthèse de la caractérisation des polluants organiques et inorganiques dans la région de Strasbourg-Kehl à l'aide des capteurs passifs. Les principaux sites d'échantillonnage sont indiqués. Les industries indiquées sont la manufacture de

Chapitre 1 23
Tableau 1 : Relation entre le système IUPAC et la numérotation des PCBs, (Ballschmiter et Zell, 1980)
Tableau 2 : Facteur de toxicité équivalent donné pour les PCB-DL, Van den Berg, 200635
Tableau 3 : Facteur de toxicité équivalent donné pour les PCDD/Fs (Van den Berg, 2006) 39
<b>Tableau 4 :</b> Emissions d'éléments traces par les industries de production d'acier et de fonte en 1994 (en tonnes) (Pacyna et Pacyna, 2001)
<b>Tableau 5 :</b> Emissions d'éléments traces par les incinérateurs de déchets dans les années 1990 (en tonnes par an) (Pacyna et Pacyna, 2001)
<b>Tableau 6 :</b> Emissions mondiales d'éléments traces en tonnes pour les principales sources anthropiques (Pacyna et Pacyna, 2001)
Chapitre 2
Tableau 1 : Descriptif des sites d'échantillonnage pour les capteurs passifs.         82
Tableau 2 : Liste des échantillons d'écorces d'arbres, et leurs coordonnées géographiques 85
<b>Tableau 3 :</b> Paramètres de validation de la méthode d'extraction et de purification des PCBs de la résine
<b>Tableau 4 :</b> Paramètres de validation de la méthode d'extraction et de purification des PCBs del'écorce
Tableau 5 : Rendement de l'attaque au micro-onde    99
Chapitre 3 105
Table 1: PCB concentrations in tree bark in ng g <sup>-1</sup> , analyzed by GC-2ECD.       118
Table 2: Concentrations of dioxin-like PCBs in tree bark in ng.g <sup>-1</sup> , analyzed by HR-GC-MS         119
Table 3: Comparison of tree bark PCB concentrations of this study with published data 120
SI Table S1: PCDD/Fs congeners concentration in tree bark (ng kg-1) collected in the industrial harbor
SI Table S2: Trace metal concentrations (ppm) in tree bark
Chapitre 4
Table 1: Different classes of geoaccumulation index and their degree of pollution

Chapitre 5 155
<b>Table 1:</b> Sr, Nd and Pb isotopic compositions of principal sources
Chapitre 6 175
<b>Table 1:</b> Sampling rate determined with active air sampler. R is given for gas phase and gas+particle phases in brackets.         186
<b>Table 2:</b> PCDD/Fs concentration of PAS in fg PAS <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> 192
<b>Table 3:</b> Range of PCB concentrations (mean concentration in brackets) and PCB WHO-TEQ concentrations measured in different sites. *Samples which were collected during particular events.         193
<b>Table 4:</b> Comparison of PCB air concentration with published data
<b>Table 5:</b> Air bark ratios    195
Chapitre 7
Table 1: Sr, Nd and Pb isotopic compositions of principal sources

### Annexes

### Annexe chapitre 4

SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (1/8)

Site	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Rb
2	7.826	48.602	205	1838	1174	1387	727	2851	23869	102	9.56	86.5	750	10117	2.00	18.4	61.6	1336	1.67	1.96
3	7.828	48.606	204	820	806	507	417	1150	25170	60.7	4.53	36.0	352	3885	0.930	6.20	23.3	574	0.640	1.38
4	7.832	48.611	256	1315	1191	918	938	2298	17200	117	12.2	69.6	409	5502	1.12	8.81	39.3	457	0.810	3.99
5	7.852	48.628	200	736	1065	1423	990	4861	21063	67.1	7.71	7.58	109	1174	0.520	3.18	21.8	127	0.310	3.11
6	7.840	48.631	-	992	553	203	484	-	23473	0.450	3.61	7.19	63	739	0.71	1.81	6.98	163	-	2.14
7	7.850	48.626	-	1676	1727	1760	554	-	21582	0.581	4.76	11.7	90	1649	1.66	5.04	9.40	226	-	10.7
8	7.873	48.636	-	1120	747	1053	492	-	17316	0.432	2.82	4.93	59	596	0.837	2.54	16.9	66	-	4.98
9	7.819	48.594	566	257	2518	4151	2535	8441	19172	233	15.7	119	1660	10650	3.01	28.0	57.8	997	2.24	8.11
19	7.801	48.602	232	1327	974	1715	644	4237	9890	64.6	6.30	8.10	64	1132	0.810	5.07	14.9	139	0.490	5.48
20	7.801	48.602	201	1932	217	1574	372	8573	11209	13.8	3.13	1.33	24	316	0.360	2.27	9.86	133	0.140	12.7
21	7.813	48.614	179	744	662	1743	531	2898	14987	53.6	9.38	6.58	52	1029	0.720	3.93	21.9	99	0.270	2.41
22	7.811	48.603	-	2064	402	77	430	-	24665	1.203	3.34	6.30	51	465	3.50	11.8	29.7	461	-	10.5
23	7.812	48.604	-	949	2008	2247	600	-	29715	2.611	19.7	22.4	63	2359	3.00	10.2	45.5	359	-	20.7
24	7.831	48.636	-	1501	467	497	652	-	15430	0.776	1.73	5.10	40	495	0.480	2.06	15.5	165	-	12.7
11	7.793	48.526	300	680	1728	1366	904	2995	16269	155	8.09	9.07	79	1795	0.867	6.35	56.2	239	0.661	2.85
13	7.799	48.537	406	1607	2292	2248	692	3796	25334	138	6.59	10.3	53	1633	1.20	10.1	25.3	187	0.781	7.55
12	7.801	48.537	108	1320	489	1308	614	3616	21337	22.8	1.31	2.29	18	297	0.425	3.50	10.1	185	0.158	4.25
14	7.803	48.547	-	1371	338	195	670	-	19090	0.731	1.78	0.86	19	248	0.521	2.87	18.3	239	-	10.0
15	7.803	48.548	-	1314	376	165	858	-	27203	-	-	1.73	29	225	0.535	-	15.1	270	-	5.05
16	7.798	48.520	-	2682	972	1617	697	-	32280	0.459	1.89	4.46	39	538	0.867	3.09	8.69	382	-	10.8
17	7.803	48.520	-	2635	1671	5417	697	-	42377	0.612	2.89	2.84	33	779	0.899	2.18	21.4	132	-	10.5
18	7.808	48.547	278	1432	483	1578	779	4077	23150	30.1	5.04	1.91	45	518	0.512	2.43	17.2	255	0.254	3.78
28	7.793	48.689	407	810	1030	55	827	3260	7975	84.3	21.4	3.85	24	1128	1.27	9.15	15.2	92	0.531	6.77
30	7.786	48.571	1105	560	2313	287	1360	2660	12349	230	17.1	17.9	129	4673	1.64	12.5	94.9	281	1.56	3.07
31	7.755	48.589	1040	518	3141	2471	686	3000	17442	234	16.7	12.7	49	4216	1.48	8.46	123.2	183	1.42	5.54
25	7.823	48.573	307	1558	1280	739	1027	2181	10937	100	3.69	12.5	329	1593	0.681	3.50	23.7	99	0.510	5.27
26	7.805	48.573	550	1175	2189	2413	1037	6983	14469	167	20.1	16.9	127	3239	1.41	9.03	38.3	233	1.05	11.8
27	7.799	48.573	501	723	1916	919	609	3632	18901	144	19.5	11.5	87	2746	1.52	8.51	39.2	130	1.88	5.62
34	7.388	48.521	-	1024	496	1871	815	2775	7755	405	0.50	1.50	3252	186	0.370	3.55	10.8	28	0.180	13.8

Annexe chapitre 4 SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (2/8)

Site	Sr	Y	Zr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
2	63.9	0.490	5.48	4.22	2.01	5.71	1.68	0.130	104	1.37	1.40	0.198	2.99	0.140	0.035	0.137	0.021	0.135	0.015	0.053
3	115	0.410	2.97	1.76	1.35	2.08	1.48	0.110	1907	1.32	1.17	0.170	2.17	0.118	0.285	0.208	0.017	0.097	0.013	0.045
4	49.9	0.750	4.14	1.90	1.26	3.55	2.39	0.290	144	1.61	2.27	0.305	1.95	0.226	0.054	0.213	0.033	0.166	0.026	0.073
5	47.7	0.450	2.09	0.440	0.490	1.26	1.04	0.160	90	0.726	1.29	0.170	0.62	0.112	0.031	0.125	0.017	0.089	0.016	0.046
6	70.6	0.597	1.38	0.919	0.904	1.64	1.05	0.101	114	1.28	1.77	0.231	1.02	0.158	0.062	0.166	0.025	0.117	0.024	0.060
7	81.0	1.46	5.90	1.21	3.16	3.13	2.52	0.591	138	3.00	4.87	0.605	2.29	0.401	0.116	0.419	0.058	0.288	0.057	0.152
8	66.5	0.796	2.88	1.16	0.791	1.30	1.25	0.229	126	1.63	2.71	0.356	1.24	0.229	0.076	0.235	0.035	0.156	0.034	0.083
9	50.9	1.04	7.65	3.55	1.98	5.73	2.31	0.360	479	2.03	2.83	0.354	1.74	0.267	0.106	0.307	0.035	0.183	0.034	0.097
19	41.0	0.300	1.78	0.640	0.820	1.65	1.06	0.120	37	0.721	1.11	0.152	0.57	0.090	0.026	0.091	0.012	0.055	0.011	0.037
20	56.6	0.110	0.470	0.230	0.890	0.380	0.590	0.060	25	0.177	0.313	0.038	0.15	0.026	0.009	0.036	0.004	0.023	0.004	0.009
21	58.5	0.410	1.28	1.31	0.350	1.13	1.07	0.090	88	0.593	1.08	0.131	0.55	0.103	0.035	0.112	0.015	0.077	0.015	0.038
22	87.5	0.488	1.34	8.61	3.55	3.11	2.70	0.095	228	0.767	1.02	0.132	0.49	0.082	0.067	0.098	0.016	0.068	0.018	0.041
23	132	1.86	6.05	8.55	2.86	8.84	8.24	0.366	278	2.71	5.32	0.625	2.46	0.480	0.232	0.522	0.070	0.365	0.075	0.206
24	44.2	0.244	1.12	0.864	1.36	2.89	0.577	0.090	64	0.878	1.55	0.109	0.53	0.075	0.032	0.082	0.014	0.052	0.014	0.030
11	47.5	0.818	3.66	0.866	1.02	8.28	8.11	0.258	87	1.41	2.64	0.324	1.13	0.204	0.059	0.227	0.032	0.160	0.031	0.090
13	136	1.14	3.50	0.482	1.89	3.90	3.04	0.553	75	1.67	3.13	0.362	1.48	0.259	0.076	0.287	0.036	0.215	0.034	0.100
12	111	0.165	0.419	0.217	1.47	0.317	0.469	0.072	40	0.266	0.448	0.052	0.21	0.043	0.014	0.044	0.006	0.029	0.007	0.015
14	94.3	0.276	0.390	0.319	2.68	0.885	1.38	0.064	78	0.348	0.598	0.079	0.27	0.058	0.032	0.062	0.013	0.046	0.013	0.029
15	95.3	0.235	0.628	0.341	3.73	0.753	1.96	0.069	69	0.389	0.630	0.081	0.28	0.059	0.031	0.064	0.013	0.046	0.013	0.026
16	105	0.429	1.08	0.340	2.53	1.17	0.916	0.250	70	0.747	1.39	0.168	0.63	0.126	0.043	0.130	0.021	0.085	0.020	0.047
17	163	0.593	0.925	0.330	0.695	1.07	0.741	0.363	114	0.975	1.88	0.230	0.88	0.176	0.061	0.185	0.028	0.126	0.029	0.072
18	94.7	0.331	1.02	0.387	1.38	0.976	1.33	0.109	65	0.521	0.921	0.110	0.40	0.091	0.026	0.094	0.012	0.064	0.011	0.035
28	30.3	0.486	2.34	0.717	0.823	0.987	1.37	0.187	25	1.64	1.87	0.390	0.93	0.149	0.030	0.170	0.020	0.097	0.019	0.052
30	46.9	1.50	5.79	3.99	0.625	5.48	9.62	0.186	223	2.19	4.65	0.557	2.13	0.433	0.130	0.480	0.066	0.331	0.064	0.182
31	91.2	3.04	6.41	3.84	0.537	5.66	13.85	0.267	209	3.41	7.25	0.883	3.68	0.697	0.217	0.892	0.112	0.617	0.127	0.331
25	27.4	0.508	3.13	0.753	0.347	1.30	1.59	0.584	208	1.08	1.80	0.218	0.79	0.152	0.058	0.184	0.019	0.100	0.017	0.052
26	67.1	1.25	4.62	1.42	0.936	3.05	3.16	0.360	130	1.90	3.46	0.441	1.71	0.334	0.093	0.412	0.055	0.266	0.048	0.147
27	63.0	1.48	3.99	1.52	0.573	2.28	2.60	0.333	119	1.83	3.61	0.447	1.74	0.362	0.109	0.441	0.063	0.317	0.062	0.166
34	30.0	0.100	0.690	0.220	0.070	0.230	1.01	0.180	311	0.231	0.372	0.046	0.16	0.029	0.049	0.049	0.003	0.022	0.004	0.010
Annexe chapitre 4 SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (3/8)

Site	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U	Hg
2	0.006	0.037	0.006	149	0.180	0.080	0.641
3	0.006	0.033	0.005	99.2	0.120	0.100	0.206
4	0.010	0.073	0.010	183	0.240	0.100	-
5	0.008	0.046	0.007	76.6	0.150	0.060	-
6	0.012	0.050	0.011	78.1	0.173	0.076	0.320
7	0.026	0.137	0.024	125	0.578	0.193	-
8	0.015	0.071	0.014	69.2	0.357	0.103	-
9	0.014	0.094	0.013	160	0.430	0.180	0.682
19	0.004	0.031	0.005	36.4	0.160	0.050	0.227
20	0.003	0.016	0.002	12.7	0.050	0.020	-
21	0.007	0.040	0.006	59.4	0.160	0.050	0.409
22	0.010	0.035	0.009	360	0.065	0.049	0.770
23	0.033	0.183	0.031	297	0.459	0.283	1.644
24	0.008	0.027	0.008	50.1	0.094	0.092	0.445
11	0.011	0.077	0.012	361	0.280	0.099	0.415
13	0.017	0.101	0.015	207	0.356	0.310	0.237
12	0.003	0.018	0.003	16.8	0.029	0.037	-
14	0.008	0.029	0.008	146	0.056	0.082	-
15	0.008	0.023	0.007	55.4	0.078	0.036	0.883
16	0.011	0.042	0.010	54.0	0.157	0.074	-
17	0.014	0.064	0.013	40.7	0.190	0.146	-
18	0.005	0.028	0.004	89.7	0.100	0.073	0.223
28	0.008	0.050	0.008	60.4	0.131	0.082	0.159
30	0.025	0.164	0.022	350	0.204	0.193	0.251
31	0.049	0.310	0.048	658	0.430	0.218	0.177
25	0.008	0.048	0.007	23.0	0.272	0.082	0.161
26	0.020	0.131	0.019	178	0.400	0.176	-
27	0.021	0.138	0.019	124	0.443	0.208	-
34	0.001	0.009	0.001	8.0	0.050	0.020	0.104

SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (4/8)

Site	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
32	7.888	48.506	151	1289	251	1118	536	2753	11160	13.8	2.52	0.71	37	230	0.950	1.63	10.9	134	0.140	7.53
33	7.753	48.634	262	2200	214	64	286	-	22562	26.2	2.45	2.83	35	198	0.505	4.31	6.74	116	0.643	-
40	7.811	48.603	-	-	433	-	-	-	-	-	4.70	11.50	53	-	1.6	5.9	22.4	282.1	0.20	6.87
41	7.811	48.603	-	-	365	-	-	-	-	-	3.50	10.30	48	-	1.95	10.2	25.6	236.8	0.17	1.72
42	7.804	48.585	-	-	1913.9	-	-	-	-	-	14.70	26.40	345	-	8.6	20.2	38.3	330.1	4.65	4.10
43	7.816	48.596	-	-	2575	-	-	-	-	-	10.25	80.00	7725	-	6.1	26.5	64.7	510	4.10	6.80
44	7.797	48.585	-	-	2308.43	-	-	-	-	-	8.43	22.13	150	-	1.99	11.8	33.7	414.8	1.70	13.40
45	7.825	48.590	-	-	1235.7	-	-	-	-	-	-	-	236	-	-	-	-	-	-	3.70
46	7.825	48.591	-	-	3675.9	-	-	-	-	-	15.50	189.70	1482	-	1.28	6.03	24.6	349.8	1.00	5.87
47	7.804	48.576	-	-	1722.1	-	-	-	-	-	9.10	26.00	260	-	1.63	7.05	34.64	252.45	0.83	3.03
48	7.820	48.587	-	-	2779.72	-	-	-	-	-	12.33	129.37	1058	-	1.27	7.26	21.94	506.12	0.71	5.76
50	7.807	48.624	-	1949	575	-	669	-	22147	62	7.80	2.68	49	566	0.86	5.99	20	176	0.24	11.44
51	7.822	48.573	-	1303	582	-	672	-	36369	-	1.89	4.82	295	447	0.52	4.82	26	105	0.17	2.55
52	7.809	48.572	-	1104	2250	-	681	-	16455	136	17.90	255.04	185	3000	8.83	406.91	49	144	1.02	6.57
53	7.805	48.570	-	1498	2667	-	1454	-	23697	223	19.05	17.90	149	3899	1.77	10.74	37	202	1.06	12.62
54	7.804	48.585	-	1833	2660	-	1036	-	22710	164	17.18	26.65	378	4787	1.68	11.17	40	352	0.88	4.38
55	7.842	48.600	-	1046	1862	-	1165	-	30218	106	12.03	15.57	129	3288	1.04	7.16	28	132	0.84	5.16
56	7.799	48.574	-	542	2207	-	-	-	17991	54	30.82	19.09	231	3212	1.67	10.07	55	134	1.43	5.24
57	7.780	48.591	-	1103	816	-	-	-	21900	36	5.25	3.09	43	582	0.56	4.19	30	65	0.25	3.12
58	7.787	48.626	-	302	509	-	-	-	4684	-	2.63	2.59	25	311	0.29	2.33	26	43	0.15	2.69
59	7.812	48.573	-	775	2843	-	716	-	14831	118	14.06	21.78	113	2398	1.29	7.36	37	130	1.83	10.69
60	7.809	48.565	-	1344	1515	-	931	-	19667	142	12.35	17.35	96	2196	0.95	5.69	26	132	1.13	9.56
61	7.827	48.613	-	2154	1433	-	848	-	18509	143	10.67	149.55	964	8170	1.92	13.30	33	607	1.37	7.19
62	7.814	48.662	469	732	2038	51	1172	-	6190	242	14.27	16.21	80	2612	0.95	8.35	27	85	1.39	-
63	7.803	48.688	-	1630	2946	-	1163	-	15022	321	27.46	15.39	117	3704	1.76	12.07	26	63	1.99	14.12
64	7.740	48.637	-	647	731	-	812	-	14482	30	8.93	3.05	35	898	0.84	8.02	14	57	0.50	2.03
65	7.196	48.217	99	282	786	48	455	-	4980	57	3.98	2.28	513	625	0.26	1.72	8	60	0.61	-
68	7.771	48.514	-	1022	419	75	552	-	29087	30	4.84	2.52	66	421	0.30	2.21	14	98	0.20	-
69	7.777	48.576	243	1140	1752	42	925	-	16140	178	13.72	12.47	76	2268	1.06	6.88	29	131	1.93	-
70	7.783	48.559	-	1199	886	73	1949	-	6707	70	4.33	10.16	77	981	0.54	2.54	29	121	0.84	-

SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (5/8)

Site	Sr	Y	Zr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er
32	45.0	0.130	0.390	0.200	0.780	0.250	0.470	0.380	308	0.258	0.433	0.055	0.20	0.037	0.054	0.056	0.005	0.023	0.005	0.014
33	115	0.169	0.693	0.714	0.888	0.301	0.280	0.043	36	0.405	0.557	0.085	0.25	0.042	0.008	0.044	0.006	0.031	0.006	0.017
40	80.34	0.24	1.68	2.12	0.74	1.50	1.05	0.18	95	0.584	0.679	0.141	0.523	0.045	0.025	0.065	0.009	0.036	0.008	0.022
41	55.68	0.22	1.20	3.50	0.54	1.75	1.46	0.04	103	0.387	0.562	0.063	0.267	0.044	0.031	0.051	0.008	0.035	0.008	0.021
42	54.74	1.00	3.77	3.89	4.14	2.77	3.08	0.23	347	2.201	3.397	0.382	1.679	0.292	0.118	0.342	0.041	0.206	0.036	0.109
43	86.70	1.30	6.90	3.56	0.38	3.85	2.13	0.38	450	2.500	3.058	0.284	1.683	0.225	0.100	0.249	0.033	0.178	0.031	0.098
44	54.50	0.90	5.50	1.80	0.70	3.84	2.34	0.24	87	1.839	2.749	0.263	1.071	0.196	0.057	0.221	0.029	0.137	0.026	0.076
45	38.00	-	-	-	-	-	-	0.25	80	1.721	1.509	0.147	0.626	0.113	0.037	0.122	0.016	0.081	0.015	0.043
46	17.19	0.89	9.64	2.36	0.29	3.44	1.31	0.36	89	9.634	3.557	0.641	1.945	0.275	0.056	0.320	0.031	0.184	0.026	0.081
47	70.74	0.85	3.58	1.61	0.19	3.52	2.58	0.22	87	2.065	2.593	0.286	1.288	0.214	0.060	0.232	0.029	0.154	0.027	0.083
48	71.07	0.79	8.16	1.91	1.03	2.89	1.34	0.15	108	5.997	2.404	0.293	1.183	0.185	0.045	0.219	0.022	0.123	0.020	0.062
50	118.42	0.35	0.78	0.46	0.85	0.66	0.65	0.11	58	0.576	0.931	0.112	0.455	0.087	0.018	0.085	0.012	0.063	0.012	0.034
51	98.39	0.25	0.66	0.37	0.41	0.62	0.66	0.15	148	0.491	0.705	0.086	0.342	0.064	0.012	0.061	0.009	0.043	0.008	0.024
52	79.65	1.48	3.46	25.59	0.43	2.99	3.72	0.48	461	2.329	4.429	0.508	2.111	0.444	0.086	0.446	0.064	0.326	0.058	0.166
53	125.93	1.49	4.49	1.60	0.80	3.59	2.76	0.47	149	2.482	4.403	0.493	2.008	0.410	0.084	0.416	0.061	0.313	0.057	0.166
54	93.09	1.32	3.53	1.71	0.95	3.85	3.38	0.26	338	2.398	3.766	0.453	1.979	0.362	0.074	0.358	0.053	0.268	0.048	0.140
55	105.54	1.05	2.58	1.23	0.51	1.85	1.51	0.38	163	1.664	2.765	0.327	1.423	0.272	0.053	0.267	0.040	0.209	0.038	0.108
56	113.10	2.09	3.62	3.10	0.34	6.51	3.55	0.32	232	2.968	5.540	0.637	2.692	0.614	0.137	0.655	0.096	0.481	0.085	0.240
57	71.43	0.39	1.77	0.58	0.14	0.72	0.70	0.14	78	0.769	1.396	0.159	0.618	0.113	0.021	0.108	0.016	0.077	0.014	0.042
58	33.32	0.21	0.60	0.47	0.05	0.60	0.56	0.11	21	0.449	0.661	0.084	0.308	0.058	0.012	0.057	0.008	0.041	0.008	0.023
59	96.11	1.55	7.67	1.81	0.78	3.22	3.29	0.95	1099	2.203	4.259	0.464	1.825	0.383	0.051	0.577	0.054	0.294	0.053	0.156
60	76.47	0.92	5.15	1.50	0.99	2.51	2.36	0.39	82	1.363	2.446	0.281	1.132	0.230	0.047	0.248	0.033	0.181	0.033	0.101
61	86.16	0.68	7.14	3.26	2.39	5.30	2.23	0.58	137	2.237	2.121	0.277	2.054	0.187	0.030	0.180	0.024	0.145	0.023	0.079
62	42.03	1.43	0.94	1.44	0.22	1.05	2.22	0.68	59	3.752	5.123	0.694	2.273	0.391	0.076	0.363	0.047	0.265	0.050	0.151
63	58.69	0.60	16.17	1.54	0.42	2.14	1.90	0.85	125	1.971	5.869	0.390	1.307	0.214	0.035	0.240	0.025	0.140	0.026	0.082
64	71.07	0.50	2.82	0.72	0.18	1.02	1.10	0.10	29	1.426	1.533	0.261	0.716	0.121	0.025	0.138	0.017	0.096	0.018	0.056
65	10.79	0.45	0.46	0.40	0.64	0.52	0.79	0.24	67	0.831	1.560	0.176	0.675	0.129	0.024	0.120	0.015	0.086	0.016	0.046
68	82.00	0.30	0.14	0.25	0.28	0.30	0.50	0.07	56	0.459	0.782	0.095	0.361	0.069	0.014	0.069	0.009	0.053	0.010	0.029
69	74.30	1.53	2.02	1.14	0.72	1.65	2.92	0.45	103	2.515	4.705	0.529	2.028	0.387	0.083	0.383	0.051	0.290	0.053	0.157
70	30.37	0.51	0.18	0.68	0.25	0.48	0.97	0.19	42	0.970	1.559	0.167	0.653	0.116	0.024	0.116	0.016	0.092	0.017	0.053

Site	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	Site	U	Hg
32	0.002	0.014	0.002	31.7	0.050	32	0.020	0.140
33	0.002	0.015	0.002	16.6	0.05	33	0.016	-
40	0.004	0.018	0.004	77	0.05	40	0.025	-
41	0.004	0.017	0.004	143	0.048	41	0.025	-
42	0.014	0.090	0.013	170	0.316	42	0.116	-
43	0.013	0.085	0.013	66	0.373	43	0.164	-
44	0.011	0.066	0.011	118	0.316	44	0.087	-
45	0.007	0.036	0.007	47	0.145	45	0.059	-
46	0.011	0.066	0.012	37	0.415	46	0.137	-
47	0.012	0.070	0.012	98	0.266	47	0.109	-
48	0.010	0.052	0.010	54	0.222	48	0.09	-
50	0.004	0.028	0.004	36	0.132	50	0.034	-
51	0.003	0.020	0.003	27	0.076	51	0.027	-
52	0.021	0.141	0.020	173	0.427	52	0.179	-
53	0.021	0.138	0.019	160	0.469	53	0.189	-
54	0.018	0.116	0.016	240	0.298	54	0.134	-
55	0.014	0.088	0.012	85	0.287	55	0.115	-
56	0.030	0.196	0.027	283	0.408	56	0.202	-
57	0.005	0.035	0.005	47	0.161	57	0.055	-
58	0.003	0.019	0.003	11	0.078	58	0.026	-
59	0.020	0.134	0.018	129	0.414	59	0.223	-
60	0.013	0.088	0.012	72	0.318	60	0.134	-
61	0.009	0.063	0.009	116	0.240	61	0.122	-
62	0.021	0.141	0.020	26	0.573	62	0.213	-
63	0.011	0.073	0.010	61	0.759	63	0.319	-
64	0.007	0.049	0.007	40	0.126	64	0.055	-
65	0.006	0.040	0.006	26	0.185	65	0.055	-
68	0.004	0.025	0.004	25	0.090	68	0.027	-
69	0.021	0.141	0.020	106	0.448	69	0.193	-
70	0.007	0.048	0.007	23	0.173	70	0.059	-

SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (6/8)

SI Table S1 : Major an	d trace metal	l concentration	of barks	(in ppm)	) (7/8)
------------------------	---------------	-----------------	----------	----------	---------

Site	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
71	7.772	48.558	-	1210	750	50	579	-	20250	58	7.11	5.04	35	924	0.78	3.93	29	123	1.49	-
72	7.721	48.538	-	887	312	57	502	-	19590	37	6.33	2.63	114	356	0.34	4.08	17	90	0.37	-
73	7.791	48.687	-	1511	1168	60	596	-	23484	73	12.69	4.13	31	733	2.25	10.80	17	183	0.60	-
74	7.806	48.606	-	2047	250	60	520	-	23690	29	4.37	6.49	36	385	0.49	2.91	15	282	0.16	-
75	7.865	48.644	-	1308	732	70	642	-	18556	61	7.93	9.31	47	936	0.56	3.33	14	119	0.35	-
76	7.863	48.612	-	588	824	55	332	-	13743	58	5.03	11.54	115	813	0.55	3.21	16	104	0.49	-
77	7.726	48.411	-	1417	220	69	534	-	12991	29	1.68	1.69	19	181	0.13	1.01	8	53	0.13	-
78	7.750	48.544	-	1205	1511	87	568	-	19376	94	6.48	6.57	47	889	0.67	4.17	25	76	-	5.41
79	7.715	48.570	-	1566	1603	83	1236	-	14188	124	6.02	5.15	32	1100	0.68	3.63	26	49	-	8.71
80	7.734	48.590	-	940	1481	86	571	-	20549	200	8.92	6.30	34	1467	0.69	5.10	35	137	-	6.55
81	7.701	48.532	-	582	755	94	576	-	24632	51	3.94	2.44	24	612	0.71	3.87	19	59	-	2.69
82	7.808	48.573	-	1362	3745	91	1052	-	13571	246	16.73	32.03	135	4462	1.47	8.10	38	135	-	11.38
83	7.819	48.536	-	1421	1138	107	640	-	22573	82	5.05	8.98	47	983	0.61	3.15	14	110	-	6.76
84	7.873	48.536	-	1370	1200	92	581	-	24129	83	4.62	4.36	58	856	0.63	3.02	14	144	-	15.39
84	7.873	48.536	-	1370	1200	92	581	-	24129	4.62	4.36	58	856	0.63	3.02	14	144	-	69.48	0.63
Sito	Sr.	v	7.	Mo	Cd	Sn	Sh	Ce	Ba	La	Ca	Dr	Nd	Sm	En	Cd	ть	Dv	Но	Er.
71	00.50	1	0.21	0.83	0.45	0.41	1 10	0.16	<b>Da</b> 93	La	1 736	0.200	0.781	0.155	0.034	0.161	0.022	0.121	0.022	0.065
71	90.30 60.43	0.03	0.21	0.83	0.43	0.41	0.50	0.10	137	0.930	0.786	0.200	0.701	0.133	0.034	0.101	0.022	0.121	0.022	0.003
72	81.35	0.37	0.17	0.44	2.01	0.39	0.39	0.10	36	2 380	2.474	0.090	1.049	0.078	0.010	0.005	0.012	0.009	0.013	0.038
73	102.65	0.79	0.01	0.52	2.91	0.44	0.74	0.25	18	0.359	0.463	0.508	0.270	0.190	0.039	0.197	0.020	0.144	0.027	0.079
75	94.22	0.21	0.12	0.52	0.66	0.40	0.54	0.05	-10 60	1.068	1 674	0.037	0.270	0.139	0.009	0.138	0.000	0.034	0.000	0.019
76	53.41	0.57	0.10	0.50	0.89	0.50	0.05	0.14	101	1.000	1.817	0.213	0.836	0.153	0.020	0.130	0.010	0.104	0.019	0.058
77	57.63	0.55	0.07	0.53	0.05	0.02	0.18	0.05	25	0.318	0.603	0.071	0.030	0.155	0.020	0.047	0.015	0.031	0.020	0.030
78	62.45	1.01	0.40	0.61	0.28	0.48	-	0.05	52	1 369	2,707	0.308	1 212	0.242	0.048	0.236	0.033	0.191	0.036	0.105
79	43.56	0.66	0.22	0.67	0.19	0.51	-	0.81	120	1.312	2.492	0.282	1.004	0.180	0.033	0.167	0.022	0.128	0.024	0.074
80	65.91	0.77	4.07	1.71	0.60	3.37	-	0.24	91	1.426	2.790	0.308	1.139	0.208	0.041	0.198	0.027	0.152	0.029	0.084
81	64.92	0.51	0.15	0.89	0.31	0.60	_	0.13	40	0.675	1.284	0.146	0.561	0.114	0.024	0.114	0.016	0.092	0.017	0.050
82	67.64	2.01	3.57	2.64	0.65	2.37	-	0.79	758	3.466	6.501	0.756	2.988	0.612	0.103	0.574	0.078	0.441	0.081	0.231
83	75.87	0.61	0.13	0.62	0.66	0.59	-	0.22	54	0.924	1.719	0.200	0.764	0.149	0.029	0.144	0.020	0.116	0.022	0.064
84	69.48	0.63	0.14	0.50	2.52	0.40	-	1.50	393	1.011	1.931	0.215	0.836	0.166	0.025	0.153	0.021	0.120	0.022	0.065

Annexe chapitre 4 Chapitre 4 SI Table S1 : Major and trace metal concentration of barks (in ppm) (8/8)

Site	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	Site	U	Hg
71	0.008	0.055	0.008	41	0.178	71	0.066	-
72	0.005	0.032	0.005	60	0.066	72	0.027	-
73	0.011	0.072	0.010	10	0.280	73	0.103	-
74	0.002	0.016	0.002	20	0.044	74	0.022	-
75	0.008	0.051	0.007	47	0.152	75	0.057	-
76	0.008	0.052	0.007	32	0.183	76	0.072	-
77	0.002	0.012	0.002	8	0.056	77	0.015	-
78	0.014	0.095	0.014	59	0.404	78	0.102	-
79	0.010	0.070	0.010	26	0.369	79	0.090	-
80	0.011	0.076	0.011	112	0.349	80	0.094	-
81	0.007	0.044	0.006	58	0.145	81	0.053	-
82	0.031	0.204	0.029	170	0.719	82	0.286	-
83	0.009	0.057	0.008	38	0.219	83	0.077	-
84	0.009	0.056	0.008	38	0.277	84	0.107	-
84	0.008	38	0.277	84	0.107	-		

sample	Uncertai	46	45	44	43	42	41	40	34	33	32	31	30	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	12	13	11	8	7	9	9	4	ઝ	3	2	Sample number
s 1-34: L	nties 2o	7.825	7.825	7.797	7.816	7.804	7.811	7.811	7.388	7.753	7.888	7.755	7.786	7.793	7.799	7.805	7.823	7.831	7.812	7.811	7.813	7.801	7.801	7.808	7.803	7.798	7.803	7.803	7.801	7.799	7.793	7.873	7.850	7.840	7.819	7.832	7.852	7.828	7.826	X
ahd Gea		48.591	48.590	48.585	48.596	48.585	48.603	48.603	48.521	48.634	48.506	48.589	48.571	48.689	48.573	48.573	48.573	48.636	48.604	48.603	48.614	48.602	48.602	48.547	48.520	48.520	48.548	48.547	48.537	48.537	48.526	48.636	48.626	48.631	48.594	48.611	48.628	48.606	48.602	Y
gea et al	0.00001	0.70966	0.70986	0.71052	0.71096	0.71419	0.70884	0.71070	0.71532	0.70883	0.71322	0.70936	0.70997	0.70973	0.70997	0.70981	0.71216	0.70887	0.70949	0.70878	0.70898	0.70874	0.70894	0.70913	0.70872	0.70865	0.70882	0.70876	0.70895	0.70889	0.70924	0.70913	0.70922	0.70896	0.71025	0.70995	0.70895	0.70954	0.70912	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
(2007;200	0.00004	0.51180	0.51203	0.51204	0.51188	0.51203	0.51199	0.51219	0.51205	0.51201	0.51216	0.51213	0.51221	0.51200	0.51213	0.51213	0.51216	0.51204	0.51211	0.51200	0.51211	0.51211	0.51206	0.51222	0.51216	/	0.51219	0.51220	0.51216	0.51214	0.51213	0.51212	0.51207	0.51202	0.51194	0.51186	0.51209	0.51171	0.51169	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd
)8); samp	0.4	-16.3	-11.9	-11.7	-14.9	-11.9	-12.7	-8.7	-11.6	-12.2	-9.4	-9.9	-8.4	-12.4	-9.9	-10.0	-9.3	-11.7	-10.3	-12.5	-10.4	-10.4	-11.3	-8.1	-9.3	/	-8.7	-8.6	-9.3	-9.7	-9.9	-10.2	-11.1	-12.0	-13.6	-15.2	-10.7	-18.1	-18.6	e <sub>Nd</sub>
les 40-84:	0.004	17.960	17.818	17.804	17.997	17.862	17.904	17.863	17.612	17.470	17.765	17.368	17.570	17.637	17.917	17.880	17.958	17.932	17.854	17.885	17.787	17.694	17.821	17.857	17.809	17.822	17.895	17.916	17.981	17.914	17.927	17.767	17.748	17.766	17.973	17.888	17.757	17.882	18.023	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
: this stud	0.005	15.606	15.609	15.605	15.632	15.646	15.634	15.596	15.571	15.550	15.698	15.726	15.728	15.724	15.738	15.756	15.733	15.704	15.716	15.688	15.703	15.709	15.737	15.731	15.693	15.681	15.677	15.715	15.747	15.719	15.774	15.706	15.670	15.672	15.768	15.733	15.728	15.700	15.791	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
y)	0.02	37.937	37.845	37.799	38.003	37.940	37.921	37.800	37.541	37.300	38.075	37.788	37.955	38.029	38.312	38.313	38.311	38.210	38.170	38.118	38.095	38.018	38.203	38.224	38.078	38.063	38.141	38.245	38.360	38.263	38.402	38.061	37.966	37.983	38.410	38.258	38.126	38.159	38.518	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
	0.0004	2.112	2.124	2.123	2.111	2.124	2.118	2.116	2.131	2.135	2.143	2.175	2.160	2.156	2.138	2.142	2.133	2.130	2.137	2.131	2.142	2.148	2.143	2.140	2.138	2.135	2.131	2.135	2.133	2.136	2.142	2.142	2.139	2.138	2.137	2.139	2.147	2.134	2.137	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
	0.0006	1.1508	1.1418	1.1410	1.1513	1.1415	1.1452	1.1453	1.1311	1.1236	1.1385	1.1112	1.1238	1.1284	1.1452	1.1417	1.1483	1.1489	1.1431	1.1462	1.1395	1.1333	1.1393	1.1420	1.1418	1.1434	1.1484	1.1469	1.1487	1.1465	1.1433	1.1381	1.1395	1.1405	1.1467	1.1438	1.1359	1.1459	1.1482	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb

SI Table S1 : Sr. Nd and Pb isotopic compositions of tree barks (1/2)

Sr isotopic ratios measured by TIMS. Nd isotopic ratios by MC-ICP-MS and Pb isotopic ratios by TIMS (samples 1-48) and MC-ICP-MS (samples 50-84)

SI Table S1 : Sr. Nd and Pb isotopic compositions of tree barks (2/2)

Uncerta	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71	70	69	68	65	64	63	62	61	60	59	58	57	56	55	54	53	52	51	50	48	47	Sample number
inties 2o	7.873	7.819	7.808	7.701	7.734	7.715	7.750	7.726	7.863	7.865	7.806	7.791	7.721	7.772	7.783	7.777	7.771	7.196	7.740	7.803	7.814	7.827	7.809	7.812	7.787	7.780	7.799	7.842	7.804	7.805	7.809	7.822	7.807	7.820	7.804	x
	48.536	48.536	48.573	48.532	48.590	48.570	48.544	48.411	48.612	48.644	48.606	48.687	48.538	48.558	48.559	48.576	48.514	48.217	48.637	48.688	48.662	48.613	48.565	48.573	48.626	48.591	48.574	48.600	48.585	48.570	48.572	48.573	48.624	48.587	48.576	Y
0.00001	0.71587	0.70913	0.71168	0.70944	0.70942	0.71001	0.70909	0.70848	0.71088	0.70855	0.70877	0.70934	0.70947	0.70884	0.70934	0.70939	0.70860	0.72182	0.70902	0.70103	0.71054	0.70929	0.70976	0.71155	0.70937	0.70922	0.70917	0.70939	0.70962	0.70973	0.71089	0.71064	0.70903	0.70897	0.70921	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
0.00004	0.51214	0.51212	0.51214	0.51213	0.51214	0.51213	0.51215	0.51212	0.51208	0.51207	0.51195	0.51203	0.51213	0.51216	0.51212	0.51215	0.51209	0.51208	0.51202	0.51215	0.51209	0.51181	0.51215	0.51213	0.51209	0.51211	0.51214	0.51211	0.51206	0.51210	0.51215	0.51208	0.51209	0.51177	0.51206	143Nd/144Nd
0.4	-9.7	-10.1	-9.8	-9.9	-9.8	-10.0	-9.6	-10.1	-10.9	-11.1	-13.5	-11.9	-10.0	-9.4	-10.1	-9.5	-10.7	-10.9	-12.1	-9.6	-10.8	-16.2	-9.5	-9.9	-10.7	-10.3	-9.8	-10.3	-11.3	-10.5	-9.6	-11.0	-10.7	-17.0	-11.3	۶ <sub>Nd</sub>
0.004	17.800	17.760	17.800	17.510	17.150	17.440	17.730	17.770	17.820	17.730	17.930	18.030	17.530	17.760	17.870	17.680	17.740	17.810	17.480	17.690	17.930	17.923	17.810	17.758	17.980	17.480	17.910	17.807	17.830	17.849	17.784	17.830	17.730	17.915	17.805	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
0.005	15.570	15.570	15.570	15.560	15.530	15.550	15.570	15.570	15.580	15.570	15.590	15.590	15.560	15.570	15.580	15.570	15.570	15.580	15.560	15.570	15.600	15.582	15.580	15.566	15.590	15.550	15.580	15.570	15.580	15.577	15.565	15.570	15.570	15.605	15.601	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
0.02	37.68	37.63	37.68	37.36	36.96	37.28	37.59	37.61	37.69	37.58	37.80	37.60	37.40	37.64	37.73	37.56	37.60	37.67	37.31	37.56	37.80	37.79	37.69	37.64	37.84	37.32	37.82	37.68	37.72	37.73	37.66	37.68	37.59	37.882	37.783	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
0.0004	2.116	2.118	2.117	2.134	2.155	2.138	2.121	2.117	2.114	2.120	2.108	2.102	2.134	2.119	2.111	2.125	2.120	2.116	2.135	2.123	2.108	2.108	2.117	2.119	2.104	2.135	2.111	2.116	2.115	2.114	2.117	2.114	2.120	2.114	2.122	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
0.0006	1.144	1.141	1.143	1.125	1.105	1.121	1.139	1.140	1.144	1.139	1.151	1.156	1.127	1.140	1.147	1.135	1.139	1.143	1.124	1.136	1.149	1.150	1.143	1.141	1.153	1.124	1.149	1.144	1.144	1.146	1.143	1.145	1.139	1.148	1.141	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb

Sr isotopic ratios measured by TIMS. Nd isotopic ratios by MC-ICP-MS and Pb isotopic ratios by TIMS (samples 1-48) and MC-ICP-MS (samples 50-84)

SI Table S1 : trace element concentration in ppm from filter dust of industries and others sources (1/1)

	Na	Mg	Al	S	i	Р	К	Ca	Ti	V	Cr	Mı	1	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr
CWI	289695	2276	1297	70 20	.3	/	35316	20648	1127	262	259	138	37 1	7248	118	572	4260	15575	/	34.4	42	5.1	22.0
DWI	/	10333	4522	20 790	)76 9	625	/	232515	44	31.5	232	135	7 1	.0623	23.5	67.4	609	7409	/	69	297	13	209
SP	8054	10942	2 794	1 24	50 1	512	10573	38126	601	169.8	4212	2 157	76 27	75732	32.85	361.3	3146	271045	81.6	41.0	76.01	0.52	21.61
ТРР	/	10723	3 4329	0 10	8 2	081	/	125708	13720	27.5	132	161	0 2	0602	20.17	74.62	510	7631	/	66.6	355	8.04	48.01
РР	/	8711	4495	50 73	3 6	599	/	162204	1932	31.0	41.4	264	0 1	.9510	6.54	20.1	71.7	306	/	144	501	13.12	31.94
Chimney soot	/	1356	269	5 42	2 6	587	/	19489	167	/	32.1	52	2 14	40662	6.73	35.1	38.0	1686	4.47	80.2	95.7	1.01	9.97
Fertilizer I	3774	36219	216	7 5	8 12	2813	913	27377	2176	590.5	165	37	7 1	4000	3.05	15.55	5.75	148	4.11	/	192	8.25	32.87
Fertilizer II	/	24333	3 1570	6 19	)1		/	43075	19	/	3.37	25.	4	394	0.21	1.82	0.34	3.75	0.32	0.41	9.49	0.56	0.36
Soil	/	740	1449	07 42	7 7	760	/	1160	836	31.4	23.5	49	5 1	1099	2.65	5.83	6.07	19.76	/	50.0	36.0	5.34	31.10
	Mo	Cd	Sn	Sh	6	Ba	La	Ce	Dr	Nd	Sm	Fu	Gđ			Но	Fr	Tm	Vh	In	Ph	ТЬ	II
	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tt	Dy Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
CWI	755	14.1	98.8	17.2	5.2	285	6.5	16.3	1.4	5.1	0.994	0.153	1.10	0.15	52 0.8	2 0.162	0.467	0.070	0.420	0.067	855	2.0	0.5
DWI	30	108	356	454	4.67	894	22	41	4.2	14.7	2.574	1.243	3.48	0.48	33 1.82	8 0.363	1.002	2 0.154	0.925	0.151	2232	4.7	2.9
SP	101	451	593	167.4	2.86	424.3	16.66	4.09	0.67	5.16	0.42	0.11	0.58	0.0	4 0.2	2 0.04	0.11	0.01	0.07	0.01	30580	0.63	1.18
ТРР	6.64	18.9	13.63	/	5.74	5633	15.21	31.64	3.55	14.10	2.53	0.42	2.24	0.2	9 1.6	0 0.29	0.84	0.11	0.76	0.11	4051	4.69	1.62
РР	4.42	1.62	5.30	/	6.71	847.3	29.84	60.25	6.54	24.87	4.50	0.75	3.77	0.4	9 2.7	9 0.51	1.47	0.20	1.32	0.18	144	9.14	2.87
Chimney soot	2.63	4.28	3.76	0.95	3.83	179.2	1.22	2.15	0.25	1.02	0.21	0.04	0.23	0.0	3 0.1	8 0.03	0.10	0.01	0.09	0.01	28.2	0.58	0.19
Fertilizer I	1.52	0.90	0.49	1.00	0.14	29.5	8.98	15.74	1.81	7.06	1.21	0.35	1.34	0.1	6 0.9	5 0.19	0.58	0.08	0.56	0.09	10.1	0.77	7.61
Fertilizer II	/	/	0.216	0.013	0.018	1.330	0.310	0.400	0.065	0.288	0.062	0.015	0.079	9 0.01	11 0.07	0 0.014	0.042	0.005	0.034	0.005	0.260	0.036	0.036
Soil	0.42	0.11	0.69	/	1.75	231.4	10.16	22.33	2.43	9.31	1.67	0.33	1.41	0.1	9 1.1	1 0.21	0.61	0.09	0.59	0.09	18.9	3.69	1.17

## **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng $m^{-2} d^{-1}$ for PM samples (1/14)

	Da	te	Geog coord	raphic linates						Maj	or and trac	e elements					
	from	to	Х	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со
H1	4/9/2009	5/5/2009	7.821	48.606	275208	200497	191026	129509	161887	218547	1216579	8094	2954	1311283	188922	5800403	4743
H3	4/9/2009	5/5/2009	7.809	48.587	420906	180180	186170	56660	113321	283302	1043360	7285	4395	2436396	309447	8418113	9551
H1	12/10/2008	2/11/2009	7.821	48.606		90528	102788				517781	8351	1570	190410	121228	2239819	1871
H3	12/10/2008	2/11/2009	7.809	48.587		94036	131082				487716	11692	1386	139483	116851	1429743	885
H4	12/4/2009	1/8/2010	7.810	48.586		87394	192697	53814			480021	17220	861	7721	48863	3024348	222
H4	1/8/2010	2/5/2010	7.810	48.586		42513	106202	64577			215256		457	3530	26396	672675	81
H4	2/5/2010	3/5/2010	7.810	48.586		201803	341719	78030			992869	29598	1184	10278	77761	1942686	1030
H4	9/24/2010	10/14/2010	7.810	48.586		50047	71752				466388		926	4485	25831	312121	112
H7	12/4/2009	1/8/2010	7.826	48.591		105906	148139	49509			557513	21526	947	76416	54460	540293	73
H7	1/8/2010	2/5/2010	7.826	48.591		26369	35248	61886			161442		296	2419	10085	115700	38
H7	2/5/2010	3/5/2010	7.826	48.591		223328	255617	80721			753396	21526	861	9875	48702	505852	116
H8	6/4/2010	6/25/2010	7.803	48.586		71752	111216	104040			595542		431	2655	17579	258307	199
H8	6/25/2010	7/23/2010	7.803	48.586		191578	209875	78030	349791		718417	16144		3552	18566	355172	161
H8	7/23/2010	8/27/2010	7.803	48.586		42836	68882	64577			320732	6458		1205	6458	129154	65
<b>S</b> 1	12/10/2008	3/25/2009	7.763	48.583		21947	42161	10022			209451		551	13639	5081	118254	165
<b>S1</b>	3/31/2009	4/30/2009	7.763	48.583	25113	76495	89403	65294	85385	200906	547468	3014	517	85586	13410	420897	381
<b>S1</b>	4/30/2009	5/29/2009	7.763	48.583		55595	155875		98201		376698	28058	639	4365	14169	251998	203
<b>S1</b>	5/29/2009	6/26/2009	7.763	48.583		29060					269070	13077	886	147865	9299	828736	288
<b>S</b> 1	6/26/2009	7/24/2009	7.763	48.583		23678	80721				161442	57538	234	4107	2615	110319	97
<b>S</b> 1	7/24/2009	8/21/2009	7.763	48.583		30136	80721	26907			306740	19179	236	1492	4010	72649	67
<b>S1</b>	8/21/2009	9/18/2009	7.763	48.583		23409	53814				263689	6974	287	1143	4359	56505	51
<b>S1</b>	9/18/2009	10/16/2009	7.763	48.583		44397	130768				411677		1157	646	5597	102247	102
<b>S1</b>	10/16/2009	11/13/2009	7.763	48.583		18028	33849	26907			182968		1480	592	4305	48433	68
<b>S1</b>	11/13/2009	12/11/2009	7.763	48.583		26907	80721	26907			277142	6974	263	756	2092	91484	94
<b>S1</b>	12/11/2009	1/15/2010	7.763	48.583		15068	30889	53814			131306	15068	474	560	1918	64577	114
<b>S1</b>	1/15/2010	2/12/2010	7.763	48.583		17220	36620	67268			96865		377	605	2435	59195	73
<b>S</b> 1	2/12/2010	3/12/2010	7.763	48.583		40361	120086	69958			382079	24216	457	735	4316	129154	194

### **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> for PM samples (2/14)

	Da	ate	Geog coord	raphic linates						Ma	jor and 1	trace ele	ments						
	from	to	X	Y	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La
H1	4/9/2009	5/5/2009	7.821	48.606	807815	42787	271727	777	591	3553	128.0	396	11397	211	1020		50	14732	391
H3	4/9/2009	5/5/2009	7.809	48.587	1230340	32823	250763	890	761	3255	139.0	352	27076	141	818		70	14084	446
H1	12/10/2008	2/11/2009	7.821	48.606	303987	15726	140903	346	161	1503	46.0	344	7332	201	1069	241	13	5632	212.3
H3	12/10/2008	2/11/2009	7.809	48.587	118756	9557	81659	220	228	1525	51.0	371	3407	94	418	171	21	5859	229.5
H4	12/4/2009	1/8/2010	7.810	48.586	28285	8309	471626	301		1907	92.0	704	861	228	814	220	21	13184	331.5
H4	1/8/2010	2/5/2010	7.810	48.586	14288	2570	251850	135		783	39.0	237	807	277	196	84	11	4066	266.5
H4	2/5/2010	3/5/2010	7.810	48.586	32692	12915	503161		438	3377	126.0	1429	721	414	2136		44	17487	394.7
H4	9/24/2010	10/14/2010	7.810	48.586	30950	9435	42585		182	2124	93.0	371			728		18	5417	331.9
H7	12/4/2009	1/8/2010	7.826	48.591	7771	5394	126571	108		1789	62.0	553	646	56	315	213	22	10808	305.7
H7	1/8/2010	2/5/2010	7.826	48.591	10413	947	458764			535	14.0	159	807	245	88	49	8	2037	93.9
H7	2/5/2010	3/5/2010	7.826	48.591	21337	4547	31750	81	376	2153	83.0	834	202	58	239		32	7787	615.9
H8	6/4/2010	6/25/2010	7.803	48.586	41616	16072	24955	294	278	1464	65.0	255	126	69	280		21	3322	240
H8	6/25/2010	7/23/2010	7.803	48.586	119736	47356	30647	105	632	1892	108.0	186	135	75	326	121	34	4413	340.1
H8	7/23/2010	8/27/2010	7.803	48.586	50800	17511	14315	58	226	781	34.0	116	65	30	172	93	11	2562	79.4
S1	12/10/2008	3/25/2009	7.763	48.583	59127	9368	9049	55	99	754	23.0	81	862	12	230	106	9	1696	52
S1	3/31/2009	4/30/2009	7.763	48.583	52235	20512	22200	176	487	1490	75.0	59	894	9	166		32	2886	170.8
S1	4/30/2009	5/29/2009	7.763	48.583	88225		18185	101	429	1179	89.0	836	156	24	296	145	29	2785	202.9
S1	5/29/2009	6/26/2009	7.763	48.583	90569	29598	126463	118	156	799	34.0	135	3148	19	277	104	13	1579	72.6
<b>S1</b>	6/26/2009	7/24/2009	7.763	48.583	52307		137226	30	129	565	47.0	269	81	8	204	89	11	1501	49.5
<b>S1</b>	7/24/2009	8/21/2009	7.763	48.583	36034		12205	35	151	823	50.0	315	81	13	299	95	13	1803	73.2
S1	8/21/2009	9/18/2009	7.763	48.583	27122		13949	38	132	721	35.0	126	81	10	132	70	13	1332	56.5
<b>S1</b>	9/18/2009	10/16/2009	7.763	48.583	46280	3318	9848	258	254	1318	72.0	246	108	13	350	167	21	3084	147.5
S1	10/16/2009	11/13/2009	7.763	48.583	36055	2500	9660	301	78	538	15.0	66	81	13	188	92	6	1359	53
<u>\$1</u>	11/13/2009	12/11/2009	7.763	48.583	72455		6974	48	161	899	34.0	144	135	7	401	174	11	1978	83.9
S1	12/11/2009	1/15/2010	7.763	48.583	100460	16637	7964			495	22.0	99	861	13	129	86	5	1808	104.8
S1	1/15/2010	2/12/2010	7.763	48.583	44504	4106	6996	81		748	13.0	148	1076	16	125	99	7	2965	119.7
\$1	2/12/2010	3/12/2010	7.763	48.583	208018	22058	10494	81		1122	43.0	315		13	178	100	13	1940	103.3

## **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng $m^{-2} d^{-1}$ for PM samples (3/14)

	Da	te	Geog coord	raphic linates							М	ajor and	trace el	ements						
	from	to	Х	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
H1	4/9/2009	5/5/2009	7.821	48.606	410.4	49.2	231.5	34.4	16.2	34	5	28.7	4.2	13.9	1.5	10.7	1.5	26792.3	56.7	19.8
H3	4/9/2009	5/5/2009	7.809	48.587	479.2	80	338.3	38	16.2	38	5.8	45.7	4.9	15.8	1.9	11.5	1.9	13679.4	72	22.4
H1	12/10/2008	2/11/2009	7.821	48.606	125.9	14.9	108.6	10.4	2.3	9.7	2.6	9.9	1.3	4.5	0.5	3.7	0.5	7649.8	15	8
H3	12/10/2008	2/11/2009	7.809	48.587	173.7	18.4	79.7	12.5	2.4	12.5	1.8	10.3	1.8	5.6	0.8	5.1	0.8	5495.2	20.5	9.4
H4	12/4/2009	1/8/2010	7.810	48.586	331.5	37.5	174.7	26.5	7.4	24.3	3.2	21.2	3.2	9.7	1.3	8.9	1.3	8769.5	37.2	15.3
H4	1/8/2010	2/5/2010	7.810	48.586	147	15.3	62.4	10.8	2.5	10.2	1.3	7.9	1.3	4	0.6	3.7	0.5	3648.6	14	6.2
H4	2/5/2010	3/5/2010	7.810	48.586	425.7	49.2	203.4	32	6.2	29.3	4.6	25.3	4	12.4	1.6	11	1.3	23796.6	51.1	20.2
H4	9/24/2010	10/14/2010	7.810	48.586	143.5	18.7	77.9	12.2	2.9	14	2.5	16.5	3.2	9	1.4	8.6	1.1	3996.6	20.1	8.3
H7	12/4/2009	1/8/2010	7.826	48.591	245.4	23.4	104.6	16.1	3.2	15.2	2	13.7	2.2	6.4	0.9	6.1	0.9	4501	23	9.9
H7	1/8/2010	2/5/2010	7.826	48.591	71.4	7.3	29.6	4.6	0.8	4	0.5	2.7	0.5	1.3	0.2	1.2	0.2	871.8	11.6	3.2
H7	2/5/2010	3/5/2010	7.826	48.591	299.7	31.5	128.9	19.1	4.1	18.3	2.4	16.4	2.7	8.3	1.1	7.3	1.1	6013.7	29.6	14.8
H8	6/4/2010	6/25/2010	7.803	48.586	332.9	36.6	137.8	18.3	3.4	17.9	2.2	13.3	2.2	6.1	0.7	5.4	0.7	2195.6	28.7	9.3
H8	6/25/2010	7/23/2010	7.803	48.586	248.9	30.3	419.2	28.5	5	24.1	3.4	29.1	3.6	13	1.5	9.8	1.3	3586.7	34	12.4
H8	7/23/2010	8/27/2010	7.803	48.586	92.3	10.4	44.1	7.8	1.7	7.9	1	6.3	1.1	3.2	0.4	2.8	0.4	1291.5	13.6	5
<b>S1</b>	12/10/2008	3/25/2009	7.763	48.583	59.4	5.9	24.6	4.9	1	5	0.8	4.1	0.8	2.4	0.3	2	0.3	780.9	6.8	3.6
<b>S</b> 1	3/31/2009	4/30/2009	7.763	48.583	307.4	34.7	142.6	26.7	9	23.1	3.1	15.4	2.8	8.2	1.1	6.8	0.9	1696.1	30.6	8.7
<b>S1</b>	4/30/2009	5/29/2009	7.763	48.583	330.5	27.6	125.6	19.5	3.9	19.5	2.8	16.9	3.4	11.1	1.6	11	1.7	1861.7	50.1	13.5
<b>S1</b>	5/29/2009	6/26/2009	7.763	48.583	124.8	12.5	48.4	8.9	2	8.6	1.1	6.4	1.2	3.7	0.5	3.3	0.5	812.6	13.5	4.7
<b>S1</b>	6/26/2009	7/24/2009	7.763	48.583	97.7	10.7	41.5	8.1	1.8	8.6	1.4	8	1.7	5.5	0.8	5.1	0.7	385.8	16.4	6.4
<b>S</b> 1	7/24/2009	8/21/2009	7.763	48.583	107.9	12.1	55.9	9.7	2.2	10.1	1.6	9.4	1.8	5.7	0.8	4.8	0.8	1143.5	15.6	5.7
<b>S1</b>	8/21/2009	9/18/2009	7.763	48.583	78.3	9.2	43.6	7	2.2	7.2	1.1	6.3	1.2	3.4	0.4	2.8	0.4	849.2	11	4.2
<b>S1</b>	9/18/2009	10/16/2009	7.763	48.583	234.5	26.1	106.8	20.5	3.7	19.6	2.6	14.8	2.7	9.8	1.1	6.3	0.8	1672	30.1	9.4
<b>S1</b>	10/16/2009	11/13/2009	7.763	48.583	45.8	4.3	18.1	3.6	0.7	3.5	0.5	2.9	0.5	1.6		1.5		709	5.4	2.4
<b>S1</b>	11/13/2009	12/11/2009	7.763	48.583	106	10	39.7	7.5	1.7	7.7	1.1	6.5	1.2	3.4	0.5	3.1	0.4	829.5	11.3	6.4
<b>S1</b>	12/11/2009	1/15/2010	7.763	48.583	84.9	7	26	5	0.9	5.7	0.8	4	0.7	2.2	0.3	1.8	0.3	579	9	6.9
<b>S1</b>	1/15/2010	2/12/2010	7.763	48.583	91.1	6.5	22.4	4	0.8	3.6	0.5	2.5	0.5	1.4	0.2	1.3	0.2	777.6	6.7	2.7
<b>S1</b>	2/12/2010	3/12/2010	7.763	48.583	131.1	11.7	49	10	2.4	10	1.3	7.7	1.5	4.1	0.5	3.7	0.5	1603.7	13.7	10.2

SI Table S2 : Mass deposition rate	in ng m <sup><math>-2</math></sup> d <sup><math>-1</math></sup> for PM samples (4/14)
------------------------------------	---

	Da	te	Geog	raphic linates			Is	otopic ratios (	(Measured wit	h MC-ICP-MS	5)		
	from	to	Х	Y	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	ε <sub>nd</sub>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
H1	4/9/2009	5/5/2009	7.821	48.606									
H3	4/9/2009	5/5/2009	7.809	48.587									
H1	12/10/2008	2/11/2009	7.821	48.606	0.71070			17.97	15.59	37.81	2.10	2.43	1.153
H3	12/10/2008	2/11/2009	7.809	48.587	0.71143	0.51209	-10.73	17.98	15.58	37.82	2.10	2.43	1.154
H4	12/4/2009	1/8/2010	7.810	48.586	0.71086			17.96	15.59	37.82	2.11	2.43	1.152
H4	1/8/2010	2/5/2010	7.810	48.586	0.71141	0.51204	-11.67	17.98	15.59	37.85	2.11	2.43	1.153
H4	2/5/2010	3/5/2010	7.810	48.586	0.70964	0.51194	-13.62	18.01	15.59	37.90	2.10	2.43	1.155
H4	9/24/2010	10/14/2010	7.810	48.586	0.70910	0.51199	-12.60	17.96	15.59	37.86	2.11	2.43	1.152
H7	12/4/2009	1/8/2010	7.826	48.591	0.70956			18.07	15.59	37.99	2.10	2.44	1.159
H7	1/8/2010	2/5/2010	7.826	48.591									
H7	2/5/2010	3/5/2010	7.826	48.591	0.70951	0.51208	-10.90	18.02	15.59	37.90	2.10	2.43	1.155
H8	6/4/2010	6/25/2010	7.803	48.586	0.70963	0.51194	-13.64	17.99	15.59	37.90	2.11	2.43	1.154
H8	6/25/2010	7/23/2010	7.803	48.586	0.71032			18.26	15.62	38.12	2.09	2.44	1.169
H8	7/23/2010	8/27/2010	7.803	48.586	0.70996	0.51206	-11.29	17.93	15.59	37.82	2.11	2.43	1.151
<b>S1</b>	12/10/2008	3/25/2009	7.763	48.583	0.71009								
S1	3/31/2009	4/30/2009	7.763	48.583									
<b>S1</b>	4/30/2009	5/29/2009	7.763	48.583	0.71130			18.23	15.62	38.06	2.09	2.44	1.168
<b>S1</b>	5/29/2009	6/26/2009	7.763	48.583	0.71042								
<b>S1</b>	6/26/2009	7/24/2009	7.763	48.583									
S1	7/24/2009	8/21/2009	7.763	48.583	0.71011			18.44	15.63	38.19	2.07	2.44	1.179
<b>S1</b>	8/21/2009	9/18/2009	7.763	48.583	0.71014	0.51190	-15.20	18.04	15.61	37.98	2.11	2.43	1.157
<b>S1</b>	9/18/2009	10/16/2009	7.763	48.583	0.71072								
S1	10/16/2009	11/13/2009	7.763	48.583									
<b>S1</b>	11/13/2009	12/11/2009	7.763	48.583	0.71087	0.51216	-9.36	17.97	15.59	37.89	2.11	2.43	1.153
<b>S</b> 1	12/11/2009	1/15/2010	7.763	48.583	0.70961	0.51201	-12.29	18.07	15.60	37.98	2.10	2.43	1.158
<b>S1</b>	1/15/2010	2/12/2010	7.763	48.583	0.70961	0.51201	-12.29	18.07	15.60	37.98	2.10	2.43	1.158
<b>S1</b>	2/12/2010	3/12/2010	7.763	48.583	0.70983			18.24	15.61	38.06	2.09	2.44	1.169

### **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> for PM samples (5/14)

	Da	ite	Geog	graphic dinates						Major	and trace of	elements					
	from	to	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со
<b>S</b> 1	3/12/2010	4/9/2010	7.763	48.583		47625	128589	61886			330956	16144	646	780	4103	145298	100
<b>S</b> 1	4/9/2010	4/23/2010	7.763	48.583		63501	153854	166823			570429		1130	985	5833	150679	75
<b>S</b> 1	4/23/2010	5/7/2010	7.763	48.583		54890	98480	134535			516615		807	866	6920	107628	172
<b>S</b> 1	5/7/2010	5/28/2010	7.763	48.583		17938	46639	150679			175792	10763	251	646	1794	53814	60
<b>S</b> 1	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583		40361	78030	107628			395533		269	726	3767	107628	200
<b>S</b> 1	6/25/2010	7/23/2010	7.763	48.583		42513	91484	83412			484326	5381		700	4036	91484	164
<b>S</b> 1	7/23/2010	8/20/2010	7.763	48.583		18566	32288	75340			239472			511	2691	118391	132
<b>S</b> 1	8/20/2010	9/17/2010	7.763	48.583		13077	26907				161442		387	834	/	80721	85
BKG	4/30/2009	5/25/2009	7.196	48.217		62610	181854	25979	126259		187050	15432	209	5939	6032	142885	36
BKG	5/25/2009	6/22/2009	7.196	48.217		33823	187904				139049	26382	521	56259	5479	409631	162
BKG	6/22/2009	7/20/2009	7.196	48.217		22304	67587	33794			165589	10949	504	730	1533	33794	24
BKG	8/3/2009	9/1/2009	7.196	48.217		12210	51958	25979			90927		159	486	1683	18185	16
BKG	9/1/2009	9/29/2009	7.196	48.217		16144	26907				67268		76	504	872	16144	13
BKG	9/29/2009	10/27/2009	7.196	48.217		10494	44235				40361		135	269	1695	21526	13
BKG	10/27/2009	11/24/2009	7.196	48.217		7265	21418				26907		619	350	726	10763	9
BKG	11/24/2009	12/22/2009	7.196	48.217		6458	8664	56505			43051			379	605	10763	35
BKG	12/22/2009	1/19/2010	7.196	48.217		4305	4709	56505						248	221	13454	16
BKG	1/19/2010	2/16/2010	7.196	48.217		34172	34737	56505			118391			732	2153	32288	245
BKG	2/16/2010	3/16/2010	7.196	48.217		15337	47975	69958			43051			926	2535	32288	48
BKG	3/16/2010	4/13/2010	7.196	48.217		16144	36674	67268			91484			352	1103	29598	13
BKG	4/13/2010	4/27/2010	7.196	48.217		27983	81797	145298			182968		592	613	2992	59195	27
BKG	4/27/2010	5/11/2010	7.196	48.217		10763		177586			75340		161	646			16
BKG	5/11/2010	6/22/2010	7.196	48.217		10763		78927			26907	5381	502	215	1256	16144	11
BKG	6/22/2010	8/3/2010	7.196	48.217		18117	28701	57402			114803			251	1973	23319	20
BKG	8/3/2010	8/31/2010	7.196	48.217		11301		80721			40361			646	/	10763	16
BKG	8/31/2010	6/28/2010	7.196	48.217	80721	15472					80721		361	565	/	16144	
K1	6/6/2009	7/10/2009	7.809	48.573		88184	235785				707355	30558	567	6960	28113	367825	132

### **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng $m^{-2} d^{-1}$ for PM samples (6/14)

	Da	ate	Geog	raphic linates						Majo	r and tra	ice elem	ents						
	from	to	X	Y	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La
<b>S1</b>	3/12/2010	4/9/2010	7.763	48.583	53868	3969	7803	81		1170	60.0	361		11	257	121	22	2513	123.9
<b>S</b> 1	4/9/2010	4/23/2010	7.763	48.583	18512	8486	12915	161		1663	115.0	517		11	243	88	26	2470	162.4
<b>S1</b>	4/23/2010	5/7/2010	7.763	48.583	148742	28575	11839	108		1421	80.0	328		11	202	73	22	2093	110.8
<b>S</b> 1	5/7/2010	5/28/2010	7.763	48.583	83986	4987	7735		177	398	18.0	190	75	5	126		8	793	43.4
<b>S1</b>	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583	239553	68990	20449		226	1022	46.0	126	81	15	315		15	2623	76.7
<b>S1</b>	6/25/2010	7/23/2010	7.763	48.583	171667	43589	15391	65	170	1154	57.0	180	54	16	167	65	13	1851	227.1
<b>S1</b>	7/23/2010	8/20/2010	7.763	48.583	147181	37132	8153	43	91	632	34.0	117	54	11	231	113	7	1136	89.6
<b>S1</b>	8/20/2010	9/17/2010	7.763	48.583	96058	29571	6834		65	770	29.0	118		0	527		5	1076	70.5
BKG	4/30/2009	5/25/2009	7.196	48.217	4226	25252	1613307	39	1668	366	22.0	91	78	19	99	21	75	795	39
BKG	5/25/2009	6/22/2009	7.196	48.217	10456	129879	93952	154	707	413	42.0	142	1466	10	135	41	135	1417	54.9
BKG	6/22/2009	7/20/2009	7.196	48.217	6260			34	193	348	21.0	53		6	47	11	27	571	22
BKG	8/3/2009	9/1/2009	7.196	48.217	2710			18	109	239	17.0	42	52	2	44	8	10	379	29.4
BKG	9/1/2009	9/29/2009	7.196	48.217	2677		131844	35	100	175	12.0	36	54	6	57	13	8	288	17.8
BKG	9/29/2009	10/27/2009	7.196	48.217	4324	457	4117	32	130	132	11.0	36	27	3	81	16	22	353	18.8
BKG	10/27/2009	11/24/2009	7.196	48.217	2443	113	1534	124	51	118	7.0	53		7	54	9	3	261	11.6
BKG	11/24/2009	12/22/2009	7.196	48.217	16198	1563	8879			97	3.0	16	807	11	49	15	3	231	9.6
BKG	12/22/2009	1/19/2010	7.196	48.217	7265	565	7534			38	1.0	11	807	0	29	3	0	70	1.9
BKG	1/19/2010	2/16/2010	7.196	48.217	1627874	18456	41975			334	12.0	296		97	109	112	7	1063	50
BKG	2/16/2010	3/16/2010	7.196	48.217	85914	11516	3498	81		256	17.0	323		11	201	37	16	667	36.5
BKG	3/16/2010	4/13/2010	7.196	48.217	3982	320	1883			283	22.0	97			26	9	6	396	28.8
BKG	4/13/2010	4/27/2010	7.196	48.217	3552	441	4305			506	55.0	264			45	20	27	1006	68.2
BKG	4/27/2010	5/11/2010	7.196	48.217	5274	377	6603	420	266	178	16.0	86	27	3	75		17	377	18.3
BKG	5/11/2010	6/22/2010	7.196	48.217	2170	197	5756		656	172	9.0	90	39	4	34		18	657	13.3
BKG	6/22/2010	8/3/2010	7.196	48.217	14026	861	2906	18	251	278	22.0	99		0	59	16	11	447	38.9
BKG	8/3/2010	8/31/2010	7.196	48.217	25398	783	3740	22	239	100	8.0	29		0	75	8	5	154	10
BKG	8/31/2010	6/28/2010	7.196	48.217	6972		2933		98	519	12.0	104		0	401		8	592	19.1
K1	6/6/2009	7/10/2009	7.809	48.573	41423		42781	99	401	2377	87.0	440	236	43	613	207	38	5876	256.5

### **Chapitre 7 : SI Table S2** : Mass deposition rate in ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> for PM samples (7/14)

	Da	nte	Geog coor	graphic dinates							Maj	or and ti	ace eler	nents						
	from	to	X	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
<b>S1</b>	3/12/2010	4/9/2010	7.763	48.583	209.3	20.3	79.9	14.8	3.1	15.5	2	11.4	2.2	6.6	0.9	6.2	0.8	1049.4	26.9	9.1
<b>S1</b>	4/9/2010	4/23/2010	7.763	48.583	270.5	30.5	126.1	25.8	5.8	26.9	3.8	21	4	11.8	1.5	10	1.3	1183.9	31.8	11.3
<b>S1</b>	4/23/2010	5/7/2010	7.763	48.583	179.5	21.4	89.2	19.4	3.9	19.1	2.4	14.8	2.6	8	1	7.2	0.8	1528.3	18.8	9.7
<b>S1</b>	5/7/2010	5/28/2010	7.763	48.583	64.9	6.5	25.5	5	1	3.9	0	2.9	0.7	2.2	0	1.8	0	462.8		2.9
<b>S1</b>	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583	115.2	13.5	56	11	2.4	10.8	1.6	8.9	1.6	4.3	0.5	4	0.5	2053	13.5	5.1
<b>S1</b>	6/25/2010	7/23/2010	7.763	48.583	225.5	20.9	84.5	16.1	3.3	16.3	1.9	10.8	2	5.6	0.8	4.8	0.6	1345.4	21.5	6.2
<b>S1</b>	7/23/2010	8/20/2010	7.763	48.583	113.8	12.8	51.1	10.4	1.8	9.9	1.2	6.3	1	3	0.3	2.6	0.3	592	9.9	3
<b>S1</b>	8/20/2010	9/17/2010	7.763	48.583	89.3	10.2	40.4	7.8	1.3	8.1	1.1	4.8	0.8	2.7	0.3	2.2	0.3	535.4	8.1	2.4
BKG	4/30/2009	5/25/2009	7.196	48.217	80.3	9.2	34.5	6.8	1.4	6.2	0.8	4.3	0.8	2.5	0.3	2.1	0.3	221.3	9.9	3.6
BKG	5/25/2009	6/22/2009	7.196	48.217	110.5	12.3	47.6	8.3	2.3	8.5	1.4	7.9	1.6	5	0.7	4.5	0.7	387.1	21.4	9.9
BKG	6/22/2009	7/20/2009	7.196	48.217	41.9	4.6	17.9	3.4	0.9	3.5	0.6	3.8	0.8	2.4	0.3	2.1	0.3	236.6	7.1	3.6
BKG	8/3/2009	9/1/2009	7.196	48.217	55.3	6.3	23.8	4.7	0.9	4.4	0.6	3.2	0.6	1.8	0.2	1.5	0.2	158.2	7.5	2.5
BKG	9/1/2009	9/29/2009	7.196	48.217	33.4	3.8	17.1	3.2	0.6	3.1	0.4	2.4	0.5	2.9	0.2	1	0.1	237.1	4	2.3
BKG	9/29/2009	10/27/2009	7.196	48.217	40.4	4.7	21.6	3.9	0.8	3.5	0.4	2.2	0.3	3.5		0.9		164.1	8.3	2.4
BKG	10/27/2009	11/24/2009	7.196	48.217	22.5	2.6	9.8	1.8	0.4	1.9	0.2	1.3	0	0.8	0	0.8	0	103.3	3.5	1.3
BKG	11/24/2009	12/22/2009	7.196	48.217	15.4	1.3	5.4	0.8	0.2	0.9		0.6		0.6		0.3		670	2.2	0.8
BKG	12/22/2009	1/19/2010	7.196	48.217	3.1	0.3	1.1	0.3	0	0.3	0	0	0	0.1	0	0	0	118.4	1.3	
BKG	1/19/2010	2/16/2010	7.196	48.217	80.3	6.5	22.7	2.4	0.8	2.4	0.3	1.2	0.3	1		0.6		1186.6	4.3	1.3
BKG	2/16/2010	3/16/2010	7.196	48.217	67.8	6.5	24.3	4.3	0.9	4.1	0.6	3.3	0.6	1.9	0.2	1.7	0.2	1175.8	7	3
BKG	3/16/2010	4/13/2010	7.196	48.217	57.6	6.9	28.4	5.7	1.2	5.9	0.8	4.2	0.8	2.3	0.3	2	0.3	145.3	7.3	2.7
BKG	4/13/2010	4/27/2010	7.196	48.217	132.1	15.4	64.3	14	3	13	1.8	10.4	2	6.1	0.8	5.2	0.7	328.3	15.1	6.5
BKG	4/27/2010	5/11/2010	7.196	48.217	35	4.3	17.8	3.8	0.7	3.2	0	2.7	0	1.6	0	1.1	0	220.6	0	2.2
BKG	5/11/2010	6/22/2010	7.196	48.217	26.9	3	12.7	2.5	0.5	2.3	0	2	0.4	1.1	0	1.1	0	500.5	0	1.4
BKG	6/22/2010	8/3/2010	7.196	48.217	71	8.4	34.3	6.8	1.2	6.8	0.8	4.4	0.8	2.2	0.3	2	0.3	218.8	10.6	3.2
BKG	8/3/2010	8/31/2010	7.196	48.217	16.7	1.9	7.8	1.5	0.4	1.6	0.2	1.2	0.2	0.8	0	0.6	0	104.9	2.6	1.1
BKG	8/31/2010	6/28/2010	7.196	48.217	37.4	4.6	18.3	3.5	0.8	3.2	0.5	2.4	0.5	1.6	0	1.1	0	115.7	5.4	1.6
K1	6/6/2009	7/10/2009	7.809	48.573	249.9	28.9	115.2	20.7	4.8	17.8	2.5	14.4	2.5	8.1	1	6.8	1	3150.1	34	13.7

SI Table S2 : Mass	deposition rate	in ng m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	for PM samples (8/14)
	1	0	

	Da	ate	Geo coor	graphic dinates			I	sotopic ratios	(Measured wit	th MC-ICP-MS	5)		
	from	to	Х	Y	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	٤ <sub>Nd</sub>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
<b>S1</b>	3/12/2010	4/9/2010	7.763	48.583	0.71103			18.33	15.62	38.14	2.08	2.44	1.173
<b>S1</b>	4/9/2010	4/23/2010	7.763	48.583	0.70997			18.06	15.60	37.96	2.10	2.43	1.158
<b>S1</b>	4/23/2010	5/7/2010	7.763	48.583	0.70964			18.27	15.61	38.05	2.08	2.44	1.171
<b>S1</b>	5/7/2010	5/28/2010	7.763	48.583	0.70990	0.51202	-12.13	17.75	15.57	37.63	2.12	2.42	1.140
<b>S1</b>	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583	0.70990	0.51202	-12.13	17.75	15.57	37.63	2.12	2.42	1.140
<b>S1</b>	6/25/2010	7/23/2010	7.763	48.583	0.70956	0.51173	-17.83	17.99	15.59	37.91	2.11	2.43	1.154
<b>S1</b>	7/23/2010	8/20/2010	7.763	48.583	0.70906	0.51203	-11.84						
<b>S1</b>	8/20/2010	9/17/2010	7.763	48.583									
BKG	4/30/2009	5/25/2009	7.196	48.217	0.71486								
BKG	5/25/2009	6/22/2009	7.196	48.217									
BKG	6/22/2009	7/20/2009	7.196	48.217									
BKG	7/20/2009	8/3/2009	7.196	48.217	0.71354	0.51195	-13.48	18.91	15.67	38.46	2.03	2.45	1.207
BKG	8/3/2009	9/1/2009	7.196	48.217									
BKG	9/1/2009	9/29/2009	7.196	48.217									
BKG	9/29/2009	10/27/2009	7.196	48.217									
BKG	10/27/2009	11/24/2009	7.196	48.217									
BKG	11/24/2009	12/22/2009	7.196	48.217									
BKG	12/22/2009	1/19/2010	7.196	48.217									
BKG	1/19/2010	2/16/2010	7.196	48.217									
BKG	2/16/2010	3/16/2010	7.196	48.217	0.71234	0.51206	-11.35	18.06	15.60	37.91	2.10	2.43	1.158
BKG	3/16/2010	4/13/2010	7.196	48.217	0.71234	0.51206	-11.35	18.06	15.60	37.91	2.10	2.43	1.158
BKG	4/13/2010	4/27/2010	7.196	48.217	0.71182								
BKG	4/27/2010	5/11/2010	7.196	48.217									
BKG	5/11/2010	6/22/2010	7.196	48.217									
BKG	6/22/2010	8/3/2010	7.196	48.217									
BKG	8/3/2010	8/31/2010	7.196	48.217									
BKG	8/31/2010	6/28/2010	7.196	48.217									
K1	6/6/2009	7/10/2009	7.809	48.573	0.71038	0.51207	-11.12	17.99	15.59	37.90	2.11	2.43	1.154

#### **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng $m^{-2} d^{-1}$ for PM samples (9/14)

	D	ate	Geog	graphic dinates						Major	and trace el	ements					
	from	to	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со
K1	9/25/2009	10/23/2009	7.809	48.573		85564	215256				691510	13949	854	3119	29292	336338	121
K1	10/23/2009	11/20/2009	7.809	48.573		22871	36136	26907			223328		511	1292	6458	67268	40
K1	11/20/2009	12/16/2009	7.809	48.573		33484	55807	27904			245551		215	844	5063	86501	64
K1	12/17/2009	1/15/2010	7.809	48.573		15588	26317	62350			135092		234	11218	5757	145483	99
K1	1/15/2010	2/12/2010	7.809	48.573		40630	68451	48433			215256	10763	404	2847	14333	201803	40
K1	2/12/2010	3/12/2010	7.809	48.573		113279	262128	75340			632315	21526	726	4835	26907	382079	91
K1	3/12/2010	4/9/2010	7.809	48.573		61617	164725	75340			360554	16144	511	1701	9291	204493	67
K1	4/9/2010	4/30/2010	7.809	48.573		135970	412574	104040			803623	32288	1543	7430	49868	591954	147
A1	9/25/2009	10/23/2009	7.836	48.607		57850	188349	26907			258307	10461	382	1259	11682	204493	207
A1	10/23/2009	11/20/2009	7.836	48.607		25562	23517				188349		296	1211	7695	64577	24
A1	11/20/2009	12/16/2009	7.836	48.607		46599	77600				256713		753	3488	21597	192535	52
A1	12/17/2009	1/15/2010	7.836	48.607		11431	13613	62350			41567			530	1990	36371	16
A1	1/15/2010	2/12/2010	7.836	48.607		12108	17113	64577			59195		242	918	4241	56505	13
A1	2/12/2010	3/12/2010	7.836	48.607		69958	66810	75340			365935		404	2150	13715	228710	46
A1	3/12/2010	4/9/2010	7.836	48.607		42244	83950	61886			223328		377	2085	9886	193730	48
A1	4/9/2010	5/14/2010	7.836	48.607		49509	83950	66729			348715	6458	258	1248	7964	111933	64
H6	6/10/2009	7/10/2009	7.794	48.574		248293	884422		169809		1949003	57311	1446	6863	41815	1303703	380
Е	5/12/2009	6/3/2009	7.779	48.699		539046	95660				4371679	21696	568	2170	8678	153057	191
K2	5/11/2009	6/1/2009	7.827	48.560		57123	100216				345744	19482	1678	219821	18833	1413040	867
K2	3/5/2010	4/2/2010	7.827	48.560		44397	85887	72649			344410	16144	431	961	5126	110319	51
K2	4/2/2010	4/29/2010	7.827	48.560		34879	124115	78130			276245	22323	502	731	7191	122776	50
\$5	7/13/2009	8/10/2009	7.783	48.559		29867	26907				285214		132	1182	5056	53814	70
<b>S4</b>	7/15/2009	8/12/2009	7.766	48.565		44127	80721				403605	13949	232	852	6103	113009	65
\$3	3/12/2010	4/14/2010	7.787	48.593		63188	154957	70479			685347	12152	583	4598	8902	174982	114
\$3	4/14/2010	5/14/2010	7.787	48.593		70317	248621	67806			499753	17579	452	1130	165747	499753	77
\$3	5/14/2010	6/28/2010	7.787	48.593		43530	108824	73665			418553	6697	234	770	102127	418553	68
\$3	6/28/2010	7/26/2010	7.787	48.593		36330	102127	53575			311404	6697		753	4186	150679	45
Р	4/30/2010	5/28/2010	7.729	48.474		37670	48433	72649			312121	13454	161	565	80721	290596	80

#### SI Table S2 : Mass deposition rate in ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> for PM samples (10/14)

	D	ate	Geog coor	graphic dinates						Maj	ior and tr	ace elem	ents						
	from	to	X	Y	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La
K1	9/25/2009	10/23/2009	7.809	48.573	4142		36615	129	506	2021	102.0	502	215	69	460	311	54	5621	298.7
K1	10/23/2009	11/20/2009	7.809	48.573	7276	3654	13077	116	80	608	21.0	90	108	19	188	73	6	1394	41.2
K1	11/20/2009	12/16/2009	7.809	48.573	3247		14465	47	145	848	27.0	125	112	10	204	109	11	1831	80.9
K1	12/17/2009	1/15/2010	7.809	48.573	12808	1987	9612			395	18.0	73	1039	16	103	51	6	1421	57.4
K1	1/15/2010	2/12/2010	7.809	48.573	4009	1504	10494	81		678	39.0	180	807	19	172	69	16	2163	149.1
K1	2/12/2010	3/12/2010	7.809	48.573	7130	3035	21526	188		2048	94.0	726	269	40	322	190	73	5696	371.3
K1	3/12/2010	4/9/2010	7.809	48.573	5274	3458	10494	108		1265	72.0	482		27	224	117	37	3514	146.9
K1	4/9/2010	4/30/2010	7.809	48.573	6027	5030	26907	251		2841	176.0	1335	359	47	534	260	120	9382	502.3
A1	9/25/2009	10/23/2009	7.836	48.607	5058	0	271998	65	280	963	64.0	194	135	23	196	124	30	2578	301.6
A1	10/23/2009	11/20/2009	7.836	48.607	5381	1935	11435	57	47	431	11.0	55	54	41	108	46	4	1526	84.5
A1	11/20/2009	12/16/2009	7.836	48.607	6476	2656	20872	137	126	965	28.0	212	112	32	223	216	11	3921	107.4
A1	12/17/2009	1/15/2010	7.836	48.607	10054	3268	3118			312	6.0	39	779	10	37	32	3	933	42
A1	1/15/2010	2/12/2010	7.836	48.607	2987	576	5650			180	8.0	65	807	11	51	19	3	608	113.2
A1	2/12/2010	3/12/2010	7.836	48.607	13911	4763	14530	81		831	35.0	328		35	149	59	16	2056	162.9
A1	3/12/2010	4/9/2010	7.836	48.607	8207	3345	11839	81		726	47.0	342		43	139	59	15	2438	158.2
A1	4/9/2010	5/14/2010	7.836	48.607	45247	13647	12097	131	302	822	54.0	144	82	35	127	0	17	1709	102.9
H6	6/10/2009	7/10/2009	7.794	48.574	41273	26205	123111	462	1553	7547	294.0	1636	786	135	2142	2102	118	22667	647.9
E	5/12/2009	6/3/2009	7.779	48.699	135340	0	18596	110	335	15215	62.0	361	239	20	139	73	19	6137	155
K2	5/11/2009	6/1/2009	7.827	48.560	121942	0	886427	155	301	982	40.0	209	4409	34	421	123	20	2260	73.2
K2	3/5/2010	4/2/2010	7.827	48.560	31024	1351	10763	81		920	48.0	336		16	217	59	19	1897	81.6
K2	4/2/2010	4/29/2010	7.827	48.560	10073	1239	9766	112		1074	73.0	262		14	106	44	26	2070	102.6
<b>\$5</b>	7/13/2009	8/10/2009	7.783	48.559	3598	0	142607	22	81	708	28.0	62	81	24	70	37	5	1254	58.1
<b>S4</b>	7/15/2009	8/12/2009	7.766	48.565	29641	0	147989	40	153	1039	44.0	141	108	48	213	92	13	2166	115.4
\$3	3/12/2010	4/14/2010	7.787	48.593	42968	3210	51523	122		2136	98.0	386		39	185	197	21	3539	226.8
\$3	4/14/2010	5/14/2010	7.787	48.593	21221	2762	62532	75	450	1406	98.0	377	70	25	203		31	2943	160.7
\$3	5/14/2010	6/28/2010	7.787	48.593	46459	4253	129082	33	201	1085	55.0	141	62	42	181		13	1696	86.1
\$3	6/28/2010	7/26/2010	7.787	48.593	22267	2205	82974	52	181	874	44.0	114	33	25	129	45	13	1515	171.6
Р	4/30/2010	5/28/2010	7.729	48.474	60514	22064	7475	199	351	805	27.0	89	40	6	167		10	1187	40.4

# Annexe chapitre 7 SI Table S2 : Mass deposition rate in ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> for PM samples (11/14)

	Da	ate	Geog coor	graphic dinates							Majo	r and tra	ce elem	ents						
	from	to	X	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЪ	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
K1	9/25/2009	10/23/2009	7.809	48.573	303.5	33.5	131	23.9	4.7	22.9	3.4	17.6	3.2	11.2	1.2	8.3	1.2	4009.1	44.7	14.7
K1	10/23/2009	11/20/2009	7.809	48.573	54.6	5.2	21.6	3.7	1	3.8	0.7	3.1	0.5	1.8		1.7		1211.1	5.4	3.8
K1	11/20/2009	12/16/2009	7.809	48.573	133.1	12.9	38	5.9	1.4	6.5	0.8	4.6	0.9	2.7	0.3	2.3	0.3	1453.2	9.8	6.5
K1	12/17/2009	1/15/2010	7.809	48.573	53.4	5.2	23	3.9	1.1	3.6	0.5	2.6	0.4	1.4	0.2	1.2	0.2	862.5	5.7	2.9
K1	1/15/2010	2/12/2010	7.809	48.573	109.5	11.1	45.4	8.1	1.7	7	0.9	5.5	0.9	2.9	0.4	2.5	0.3	820.7	14.3	5.9
K1	2/12/2010	3/12/2010	7.809	48.573	382.1	36.9	143.1	25.8	4.6	22.7	3	17.8	3.1	9.8	1.3	8.3	1.2	2389.3	54.6	16.4
K1	3/12/2010	4/9/2010	7.809	48.573	243.5	24.8	100.3	18.6	3.9	17.4	2.3	13	2.5	7.7	1	6.6	1	1549.8	30.4	10
K1	4/9/2010	4/30/2010	7.809	48.573	563.3	58.3	244	48.8	9	41.6	5.7	33.4	6	18.3	2.4	16.2	2.2	3558.9	70	26.2
A1	9/25/2009	10/23/2009	7.836	48.607	215	22.2	86.6	16.4	3.3	15.9	2.3	13	2.4	7.9	0.9	6.1	0.9	1570.3	17	6
A1	10/23/2009	11/20/2009	7.836	48.607	30.5	4.1	46.3	2.6	0.6	2.7	0.4	7.2	0.5	1.2		1		1349.4	4	2.4
A1	11/20/2009	12/16/2009	7.836	48.607	90.2	11.2	48.6	7.2	1.5	7	0.9	6.1	1.1	2.9	0.3	2.4	0.3	2624.6	15.1	5
A1	12/17/2009	1/15/2010	7.836	48.607	28	2.3	9	1.6	0.3	1.5	0.2	1.1	0.2	0.6		0.5		322.1	2.6	1.3
A1	1/15/2010	2/12/2010	7.836	48.607	23.8	2.3	9	1.6	0.5	1.4	0.2	1.2	0.2	0.6		0.7		341.7	3.2	2.2
A1	2/12/2010	3/12/2010	7.836	48.607	104.9	10.7	48.2	7.8	1.7	7.9	1	6.8	1.2	3.7	0.4	3.1	0.5	2114.9	11.3	5.1
A1	3/12/2010	4/9/2010	7.836	48.607	184.6	22.6	94.3	14.5	2.6	13.2	1.7	9.7	1.6	5.2	0.6	5	0.5	1232.3	25.3	7.3
A1	4/9/2010	5/14/2010	7.836	48.607	124	14.6	66.7	12.3	2.6	12.3	1.7	10.5	1.9	5.8	0.9	4.7	0.6	1110.7	15.1	6.7
H6	6/10/2009	7/10/2009	7.794	48.574	1333.2	119.7	501.2	79.6	15.7	78.6	11	60.1	10.9	34.2	4.5	29.7	4.4	10187.2	174.3	40.5
E	5/12/2009	6/3/2009	7.779	48.699	185.1	21.2	78.7	15.3	3.2	13.3	1.9	10.4	2	6.4	0.8	5.3	0.9	1559.3	31.6	22
K2	5/11/2009	6/1/2009	7.827	48.560	120.3	14.5	58.9	10.5	2.3	9.8	1.7	8.3	1.7	4.8	0.8	4.2	0.8	1097.9	22.5	7.5
K2	3/5/2010	4/2/2010	7.827	48.560	134.8	15.2	62.4	11.6	2.3	11.6	1.6	9	1.7	5	0.6	4.4	0.6	1264.6	19.9	7.3
K2	4/2/2010	4/29/2010	7.827	48.560	181.3	20.8	83.2	15.9	4	16.2	2.1	12.7	2.3	6.8	0.9	5.8	0.8	683.6	21.8	9.2
\$5	7/13/2009	8/10/2009	7.783	48.559	67.8	8.3	33.1	6.2	1.4	6.8	0.9	5.3	1	3.1	0.4	2.4	0.4	1388.1	8.6	3.1
<b>S4</b>	7/15/2009	8/12/2009	7.766	48.565	138.6	15.4	62.2	12.1	2.4	11.8	1.7	8.5	1.6	4.7	0.6	4.1	0.5	1343.5	19.6	6.1
\$3	3/12/2010	4/14/2010	7.787	48.593	308.6	38.3	116.8	21.4	4.7	23.5	3.1	18.1	3.4	10	1.3	8.7	1.2	2335.5	22.6	9.5
\$3	4/14/2010	5/14/2010	7.787	48.593	295.1	34.4	133.4	25.4	5.2	23.4	3.3	19.3	3.5	10	1.3	8.8	1.3	1642.4	37.7	11.6
\$3	5/14/2010	6/28/2010	7.787	48.593	118.2	13.9	59.3	12.4	2.8	12.2	1.7	10.5	2	5.4	0.7	4.7	0.7	1381.2	15.1	5.9
\$3	6/28/2010	7/26/2010	7.787	48.593	129.2	14.3	56.1	11.1	2.4	11.6	1.4	8.5	1.5	4.4	0.6	3.9	0.6	1006.2	15.6	5
Р	4/30/2010	5/28/2010	7.729	48.474	63.5	7.5	31.5	6.5	1.5	6.5	0.8	5.1	1.1	2.7	0.3	2.4	0.3	960.6	8.1	3

### **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng $m^{-2} d^{-1}$ for PM samples (12/14)

	Da	ate	Geogr coord	raphic inates			Ι	sotopic ratios	(Measured w	vith MC-ICP-1	MS)		
	from	to	Х	Y	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	ε <sub>nd</sub>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
K1	9/25/2009	10/23/2009	7.809	48.573	0.71155	0.51205	-11.47	17.91	15.58	37.78	2.11	2.43	1.149
K1	10/23/2009	11/20/2009	7.809	48.573									
K1	11/20/2009	12/16/2009	7.809	48.573	0.71324								
K1	12/17/2009	1/15/2010	7.809	48.573	0.71030	0.51200	-12.54	17.98	15.59	37.87	2.11	2.43	1.154
K1	1/15/2010	2/12/2010	7.809	48.573									
K1	2/12/2010	3/12/2010	7.809	48.573	0.71237	0.51209	-10.71	18.04	15.60	37.91	2.10	2.43	1.156
K1	3/12/2010	4/9/2010	7.809	48.573	0.71149	0.51207	-11.18	17.84	15.57	37.71	2.11	2.42	1.145
K1	4/9/2010	4/30/2010	7.809	48.573	0.71237			18.05	15.59	37.91	2.10	2.43	1.158
A1	9/25/2009	10/23/2009	7.836	48.607	0.71506	0.51194	-13.67	18.01	15.59	37.88	2.10	2.43	1.155
A1	10/23/2009	11/20/2009	7.836	48.607									
A1	11/20/2009	12/16/2009	7.836	48.607	0.71007			18.03	15.59	37.90	2.10	2.43	1.157
A1	12/17/2009	1/15/2010	7.836	48.607									
A1	1/15/2010	2/12/2010	7.836	48.607									
A1	2/12/2010	3/12/2010	7.836	48.607	0.71039	0.51203	-11.90	18.20	15.62	38.07	2.09	2.44	1.166
A1	3/12/2010	4/9/2010	7.836	48.607	0.71102			18.03	15.59	37.93	2.10	2.43	1.157
A1	4/9/2010	5/14/2010	7.836	48.607	0.70999	0.51213	-9.89	18.05	15.60	37.94	2.10	2.43	1.157
H6	6/10/2009	7/10/2009	7.794	48.574	0.71057	0.51201	-12.31	18.06	15.60	38.01	2.10	2.44	1.158
E	5/12/2009	6/3/2009	7.779	48.699	0.70928	0.51191	-14.24	17.97	15.59	37.85	2.11	2.43	1.153
K2	5/11/2009	6/1/2009	7.827	48.560									
K2	3/5/2010	4/2/2010	7.827	48.560	0.71022	0.51204	-11.68						
K2	4/2/2010	4/29/2010	7.827	48.560	0.71064	0.51194	-13.62	18.03	15.59	37.92	2.10	2.43	1.156
\$5	7/13/2009	8/10/2009	7.783	48.559	0.70964								
<b>S4</b>	7/15/2009	8/12/2009	7.766	48.565									
\$3	3/12/2010	4/14/2010	7.787	48.593	0.70966			18.01	15.59	37.89	2.10	2.43	1.155
\$3	4/14/2010	5/14/2010	7.787	48.593	0.71045	0.51210	-10.51	18.05	15.60	38.00	2.11	2.44	1.157
\$3	5/14/2010	6/28/2010	7.787	48.593	0.70940	0.51207	-11.20	17.99	15.59	37.88	2.11	2.43	1.154
\$3	6/28/2010	7/26/2010	7.787	48.593									
P1	4/30/2010	5/28/2010	7.729	48.474	0.70973	0.51175	-17.28	17.63	15.56	37.45	2.13	2.41	1.133

### **SI Table S2** : Mass deposition rate in ng $m^{-2} d^{-1}$ for PM samples (13/14)

	Da	Date Geographic coordinates Major and trace elements															
	from	to	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со
P1	5/28/2010	6/25/2010	7.729	48.474		32288	83412	83412			290596	10763	161	726	470873	758778	150
P1	6/25/2010	7/23/2010	7.729	48.474		37401	118391	75340			309431	8072		619	3498	96865	137
traffic	4/23/2010	4/30/2010				398224	1485267	462801			3035110	107628	2475	13346	688819	882550	481
traffic	4/23/2010	4/30/2010				505852	1948067	430512			3185790	139916	3014	15821	430512	828736	625
traffic	4/30/2010	5/6/2010				107628	839499	484326			882550	43051	2045	3875	893313	1442216	142
traffic	4/30/2010	5/6/2010				75340	344410	462801			828736		1399	2798	850261	1528318	145
<b>S2</b>	4/30/2010	5/28/2010	7.763	48.583		34979	113009	107628			360554	8072	215	2233	223328	360554	110
<b>S2</b>	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583		34979	75340	83412			382079	8072	215	1453	212565	382079	55
S2	6/25/2010	7/23/2010	7.763	48.583		50316	110319	69958			546212	16144		1292	5381	239472	75

	Da	ıte	Geog coord	raphic linates		Major and trace elements													
	from	to	Х	Y	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La
P1	5/28/2010	6/25/2010	7.729	48.474	62451	29598	9073	207	188	753	40.0	145	48	20	170		12	1464	60.3
P1	6/25/2010	7/23/2010	7.729	48.474	49778	19521	10870	70	229	918	53.0	234		8	218	54	19	1858	117.9
traffic	4/23/2010	4/30/2010			3229	48433	206646		3193	10946	549.0	3573	2303	50	5349		238	31944	1117.2
traffic	4/23/2010	4/30/2010			4197	74586	206646		3885	12549	700.0	3401	2981	75	8201		304	45903	1663.9
traffic	4/30/2010	5/6/2010			1076	26154	58356		1144	3336	226.0	990	1001	55	2572		76	13787	510.2
traffic	4/30/2010	5/6/2010			646	28629	57785		803	2712	118.0	603	603	22	3067		53	8890	185.1
<b>S2</b>	4/30/2010	5/28/2010	7.763	48.583	12673	9687	8446	153	262	904	48.0	202	164	8	393		15	2368	74.8
<u>\$2</u>	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583	12539	7668	13316	140	195	818	48.0	180	180	12	638		13	2099	70.5
<u>\$2</u>	6/25/2010	7/23/2010	7.763	48.583	13655	9668	13588	65	237	1426	68.0	488	188	19	487	175	17	2771	273.1

**SI Table S2** : Mass deposition rate in ng  $m^{-2} d^{-1}$  for PM samples (14/14)

	Da	nte	Geogr coord	aphic inates	Major and trace elements															
	from	to	X	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
	from	to	X	Y	100.9	11.6	48.4	9.7	2.2	9.1	1.3	7.5	1.3	4	0.5	3.8	0.5	758.8	13.5	4.6
P1	5/28/2010	6/25/2010	7.729	48.474	184.3	20.8	84.2	16.4	3.1	14.7	1.9	10.2	1.8	5.4	0.7	4.8	0.6	602.7	27	6.7
P1	6/25/2010	7/23/2010	7.729	48.474	2348.4	240	1028.9	170.1	31.6	157.1	20.4	113	20.4	59.2	7.5	50.6	7.5	5865.7	344.4	107.6
traffic	4/23/2010	4/30/2010			3744.4	348.7	1469.1	236.8	42.6	222.8	26.9	145.3	25.8	72.1	9.7	61.3	8.6	5833.4	516.6	137.8
traffic	4/23/2010	4/30/2010			1088.1	107.6	431.6	74.3	14.3	60.3	7.5	40.9	7.5	22.6	2.2	18.3	2.2	3885.4	161.4	34.4
traffic	4/30/2010	5/6/2010			547.8	37.7	166.8	28	6	29.1	4.3	23.7	4.3	11.8	1.1	10.8	1.1	3756.2	43.1	15.1
traffic	4/30/2010	5/6/2010			127.3	13.2	55.4	11	2.4	10.8	1.3	8.6	1.6	4.6	0.5	4	0.5	1054.8	16.1	5.7
S2	4/30/2010	5/28/2010	7.763	48.583	112.2	12.6	53.8	10.8	2.2	10.5	1.6	8.9	1.6	4.6	0.5	4	0.5	820.7	16.1	5.4
S2	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583	261.5	26.2	102.5	17.9	3.8	19.1	2.2	12.6	2.3	6.9	0.9	5.7	0.8	1541.8	31	7.5

	D	ate	Geogra coordii	phic nates			Ise	otopic ratios (	Measured wi	th MC-ICP-M	(S)		
	from	to	X	Y	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	ε <sub>nd</sub>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
	from	to	X	Y									1.159
P1	5/28/2010	6/25/2010	7.729	48.474	0.71050	0.51207	-11.07	18.09	15.60	37.99	2.10	2.44	1.147
P1	6/25/2010	7/23/2010	7.729	48.474	0.70975	0.51212	-10.09	17.87	15.58	37.75	2.11	2.42	1.163
traffic	4/23/2010	4/30/2010			0.70999	0.51212	-10.09	18.14	15.60	38.07	2.10	2.44	1.149
traffic	4/23/2010	4/30/2010			0.71018	0.51214	-9.80	17.91	15.58	37.79	2.11	2.43	1.148
traffic	4/30/2010	5/6/2010			0.71012	0.51208	-10.98	17.88	15.57	37.77	2.11	2.43	
traffic	4/30/2010	5/6/2010											
S2	4/30/2010	5/28/2010	7.763	48.583	0.71033	0.51196	-13.23	17.63	15.56	37.49	2.13	2.41	1.133
S2	5/28/2010	6/25/2010	7.763	48.583									

	Geogr coord	raphic linates		Major and trace elements																			
	X	Y	Na	Mg	Al	Si	Р	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr
Н			/	41.9	56.1	27.3	/	/	222.3	5.40	0.495	109.5	27.9	671	0.499	73.5	5.89	70.4	0.110	0.141	0.695	0.028	0.164
\$1	7.763	48.583	/	12.5	29.1	27.4	/	/	112.8	6.28	0.212	4.66	1.79	55.8	0.050	32.6	7.61	8.38	0.038	0.068	0.342	0.017	0.083
BKG	7.196	48.217	/	5.27	14.43	27.49	/	/	31.36	4.11	0.13	0.222	0.49	8.77	0.008	4.49	0.57	5.21	0.030	0.079	0.090	0.006	0.034
K1	7.809	48.573	/	24.2	59.9	21.9	/	/	162.8	7.62	0.226	1.63	7.10	96.7	0.032	3.70	1.14	7.54	0.046	0.103	0.531	0.026	0.160
A1	7.836	48.607	/	14.4	25.3	21.8	/	/	79.5	3.09	0.141	0.588	3.59	49.7	0.021	4.44	1.38	16.0	0.034	0.069	0.239	0.012	0.063
Traffic			/	63.0	256.3	109.6	/	/	480.8	19.64	0.570	2.13	172	295	0.085	2.50	10.7	29.4	0.044	0.507	1.705	0.092	0.492

Annexe chapitre 7 SI Table S3: Average mass deposition rate in mg m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup> for PM samples (1/1)

	Geogi coord	raphic inates		Major and trace elements																	
	Х	Y	Мо	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ТЬ	Dy	Но	Er	Tm	Yb
Н			1.504	0.059	0.225	0.054	0.010	2.90	0.112	0.092	0.0110	0.0558	0.0071	0.0019	0.0068	0.0010	0.0064	0.0009	0.0030	0.0004	0.0025
<b>S</b> 1	7.763	48.583	0.179	0.004	0.088	0.038	0.005	0.71	0.038	0.053	0.0055	0.0225	0.0043	0.0010	0.0042	0.0006	0.0032	0.0006	0.0019	0.0002	0.0016
BKG	7.196	48.217	0.095	0.002	0.031	0.005	0.005	0.16	0.009	0.017	0.0020	0.0081	0.0016	0.0003	0.0015	0.0002	0.0011	0.0002	0.0008	0.0001	0.0006
K1	7.809	48.573	0.143	0.012	0.114	0.056	0.015	1.49	0.077	0.085	0.0088	0.0349	0.0065	0.0013	0.0058	0.0008	0.0045	0.0008	0.0026	0.0004	0.0022
A1	7.836	48.607	0.120	0.010	0.047	0.025	0.005	0.71	0.049	0.037	0.0041	0.0186	0.0029	0.0006	0.0028	0.0004	0.0025	0.0004	0.0013	0.0002	0.0011
Traffic			0.387	0.013	1.080	0.064	0.037	5.61	0.203	0.429	0.0410	0.1725	0.0286	0.0054	0.0266	0.0033	0.0184	0.0033	0.0095	0.0012	0.0081

	Geogr coord	raphic inates	Major and trace elements									
	X	Y	Lu	Pb	Th	U						
Н			0.00035	2.928	0.0111	0.00428						
S1	7.763	48.583	0.00022	0.390	0.0064	0.00234						
BKG	7.196	48.217	0.00007	0.1078	0.0022	0.00096						
K1	7.809	48.573	0.00034	0.771	0.0109	0.00406						
A1	7.836	48.607	0.00020	0.487	0.0043	0.00164						
Traffic			0.00111	1.187	0.0589	0.01635						