



HAL
open science

Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain

Mehrazin Omrani

► **To cite this version:**

Mehrazin Omrani. Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain. Génie civil. École centrale de Nantes, 2018. Français. NNT : 2018ECDN0054 . tel-02049998

HAL Id: tel-02049998

<https://theses.hal.science/tel-02049998v1>

Submitted on 26 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : génie civil

Par

Mehrazin OMRANI

**Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine
en milieu urbain et péri-urbain**

Thèse présentée et soutenue à Bouguenais, le 12 décembre 2018

Unité de recherche : Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR), Département Géotechnique, Environnement, Risques naturels et Sciences de la terre (GERS), Laboratoire Eau et Environnement (LEE)

Rapporteurs avant soutenance :

Sophie Ayrault
Sébastien Rauch

Directrice de Recherche, LSCE
Professeur, École polytechnique Chalmers

Composition du Jury :

Président :

Régis Moilleron

Professeur, Université Paris-Est

Examineur :

Laurent Perret

Maitre de conférences, ECN

Directrice de thèse

Véronique Ruban

Directrice de Recherche, IFSTTAR

Encadrant de thèse

Liliane Jean-Soro

Chargée de Recherche, IFSTTAR

To my mom Fati and my dad Bahman,
for their love and support.

Remerciements

Je remercie infiniment Madame Véronique Ruban, actuelle directrice du LEE et de cette thèse, pour m'avoir fait confiance depuis mon arrivée au LEE pour la réalisation de mon stage de fin de M2, pour m'avoir soutenue lors de ces années, pour son aide scientifique précieuse, pour la relecture de mon écriture pas toujours compréhensible. Je la remercie particulièrement pour sa gentillesse en étant toujours professionnelle, elle représente pour moi un rôle important et un modèle pour mon parcours professionnel. Vous avez été indispensable au bon déroulement de cette thèse et de ma nouvelle vie en France Véronique. Un grand merci à Monsieur Gwenaël Ruban pour ces discussions toujours intéressantes autour d'un bon vin, pour ses précieux conseils et pour son intérêt et son soutien tout au long de ces années.

Merci beaucoup à mon encadrante Madame Liliane Jean-Soro d'avoir dirigé cette thèse. Merci pour la confiance accordée pour la réalisation de ce travail, pour le temps consacré à ces études, pour son aide précieuse, pour la relecture de cette thèse, sa rigueur et les connaissances scientifiques apportées.

Je tiens à remercier Madame Sophie Ayrault et Monsieur Sébastien Rauch qui ont accepté de juger et de commenter ce travail de thèse. Je remercie également Monsieur Régis Moilleron et Monsieur Laurent Perret pour leur participation au sein du jury de la thèse. Merci pour votre temps, vos commentaires et vos critiques constructives et positives.

Merci beaucoup à Monsieur Dominique Demare, responsable de l'équipe de chimie, pour son aide à la recherche de matériel et de protocoles, pour ses conseils et remarques constructives qui m'ont permis d'avancer dans mes recherches. Merci beaucoup à toute l'équipe du laboratoire de chimie : Nadège Caubriere, Martin Guillon, Céline Ragoïn et David Mabilais, pour leur aide précieuse, pour la bonne ambiance du labo chimie et pour leurs disponibilités pour répondre à mes questions techniques.

Merci à Mathieu Goriaux pour sa collaboration lors de l'instrumentation des sites ou lors des observations microscopiques.

Merci à Yao Liu, Simon Martinet et toute l'équipe du LTE pour la réalisation des tests sur le banc à rouleaux.

Merci à l'équipe d'Air Pays de la Loire, Arnaud Tricoire et Sonia Cécile pour l'instrumentation du site des particules atmosphériques du boulevard Victor-Hugo.

Merci à Erwann Rayssac et Dimitri Deneele d'avoir toujours répondu à mes questions techniques lors de l'utilisation de la microscopie en balayage.

Je tiens également à remercier Bogdan Muresan Paslaru pour les échanges scientifiques qui ont eu lieu ou pour les matériaux qu'il a gentiment mis à ma disposition.

Merci à Jean-Marc Rouaud, Laurent Lebouc, Lionel Martinet pour leur collaboration lors des campagnes d'échantillonnage et pour leur bonne humeur.

Merci à Dominique Renou et Sabrina Miralican pour leur aide toujours rapide et efficace pour résoudre les tâches administratives.

Merci à toute l'équipe du LEE qui a créé cette ambiance amicale et professionnelle agréable, merci pour tous les bons moments passés en votre compagnie : Béatrice Bechet, Katia Chancibault, Marie-Laure Mosini, Alexandra Mosset, Katerine Lamprea, François Bourgin, Xénia Laffaille, Guillaume Le-Bihan, Anaïs Coulon, Jérôme Raimbault, Wendy Arnould, Fabrice Rodriguez, Claude Joanis, Pierre Augris, Olivier Payrastra, Bernard Flahaut, Laetitia Pineau, Frédérique Larrarte, Alice Kohli, Emmanuel Kouadio, Pierre-Emmanuel Peyneau, Éric Gaume, Hervé Andrieu, Nabil Hocini, Clarisse Abiven, Mouna Abdi Daher et Sekedoua Jules Kouadio.

Merci à mes amis que j'ai eu l'occasion de rencontrer lors de ces années, pour leur amitié et les bons souvenirs ensemble : Elaheh Maleki, Saman Lessani, Yaarob Audi, Venkadesh Raman, Hassan Bazoun, Alexandre Fardel, Zineb Lotfi, Taia Alaoui, Stéphane Batany, Mélissa Delamain.

To those close in my heart even if life parted us, my beautiful family who always cared for me, my dear friends who made my best souvenirs growing up, for that geographical barriers couldn't stop their support, who taught me that love doesn't know distance: Khale (Maryam Rastegar Niaki), my dearest Estemalat (Samereh Kamangarian), Ame Pooran (Omrani), Ame Behdokht (Omrani), my lovely Laleh (Vahedi Larijani), Shezi Pesteh (Shahrzad Khezri), Tefeh (Atefeh Lari), Sib Jooni (Taban Hosseinzadeh), Maman Somi (Somayeh Rasouli), Khale Gili (Negar Gilani), Hamid Kalechukhi (Hamid Vahedi Larijani), Rozi (Rozita Izadi), Ghazal (Ghazaleh Esmaeelzadeh), Dian (Diana Amiri), Ada (Adriana Kafara), Alex Zeigle, Mohsen Omrani, Kiavash and Siamak Fayyaz Shahandashti,...

In loving memory of Madarjooon, Mamanjooon, Aghajooon and Aghabrahim.

Un grand merci à mon batteur préféré, Armel Guéret, pour ton soutien et ton aide, surtout pendant les moments stressants. Merci pour tes corrections avec ma rédaction française, pour m'avoir réconfortée et remonté le moral lors des problèmes rencontrés pendant la réalisation de ce travail. Merci aussi à Dominique Guéret, Patricia Guéret-Bodénès, Marie-Claire Blanloeil, Luc Herbreteau, Antoine Guéret, Sandrine Le Nair, Alexandre Guéret, Marie Robert et Alice Guéret pour leur soutien et tous les bons moments passés ensembles.

Last, but certainly not least, I am most grateful to my parents, Fati (Fateme Rastegar Niaki) and Bahman (Abdolreza Omrani), for being my backbone through all the experiences of my life. Thank you, I'm far from you today but you are always in my thoughts.

Production scientifique

Communication à des congrès nationaux et internationaux

Communication orale

Omrani, M., Jean-Soro, L., Ruban, V., Géochimie des platinoïdes en milieu urbain et routier. JDHU 2016, 7èmes Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine, 11 - 12 octobre 2016, Nantes, France.

Omrani, M., Jean-Soro, L., Ruban, V., Géochimie des platinoïdes en milieu urbain et routier. 25e Réunion des Sciences de la Terre, 24 - 28 octobre 2016, Caen, France.

Omrani, M., Jean-Soro, L., Ruban, V., Géochimie des platinoïdes en milieu urbain et routier. Fête de la science, 2017, musée d'histoire naturelle Nantes.

Omrani, M., Jean-Soro, L., Demare, D., Ruban, V., Analyse des Platinoïdes en milieu urbain et routier par ICP-MS/MS. Congrès Spectr'Atom, Workshop Agilent, 6 juin 2018, Pau, France.

Omrani, M., Jean-Soro, L., Ruban, V., Les platinoïdes en milieu urbain et routier : une évaluation de leur spéciation. Congrès Spectr'Atom, 5 - 8 juin 2018, Pau, France.

Omrani, M., Jean-Soro, L., Ruban, V., Platinum Group Elements Mobility in the Urban Road Environments. 6th International conference on Emerging Contaminants (EmCon 2018), 25-28th June 2018, Oslo, Norway.

Communication par poster

Omrani, M., Jean-Soro, L., Ruban, V., Platinum Group Elements Geochemistry in the Urban Road Environments. EMEC 18 - 18th European Meeting on Environmental Chemistry. 26-29 Novembre 2017, Porto, Portugal.

Publication

Article publié

Omrani, M., Ruban, V., Ruban, G. and Lamprea, K., 2017. Assessment of atmospheric trace metal deposition in urban environments using direct and indirect measurement methodology and contributions from wet and dry depositions. Atmospheric Environment, 168, pp.101-111.

Article soumis

Mehrazin Omrani, Liliane Jean-Soro, Mathieu Goriaux, Yao Liu, Simon Martinet, Véronique Ruban. Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples.

Articles en preparation

Mehrazin Omrani, Liliane Jean-Soro, Véronique Ruban. Platinum group elements study in atmospheric particles in France.

Mehrazin Omrani, Liliane Jean-Soro, Véronique Ruban . Platinum group elements study in automobile catalysts, road-dust and pond sediment samples in France: mobility and speciation.

Mehrazin Omrani, Liliane Jean-Soro, Véronique Ruban. Platinum group elements study in automobile catalysts and environmental samples in Nantes, France: microscopic observation.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des tableaux	11
Liste des figures	14
Abbréviation	18
INTRODUCTION GENERALE	i
I. Les éléments du groupe du platine : de l'émission aux récepteurs environnementaux	1
I.1. Les convertisseurs catalytiques dans l'automobile	1
I.1.1. Composition des convertisseurs catalytiques	5
I.1.2. Rôle des convertisseurs catalytiques	8
I.2. Les éléments du groupe du platine	9
I.2.1. Origine naturelle	11
I.2.2. Sources anthropiques	12
I.3. Les récepteurs environnementaux des EGP	19
I.3.1. Les particules atmosphériques	20
I.3.2. Les eaux de ruissellement et les sédiments d'ouvrages de gestion des eaux pluviales	25
I.3.3. Les poussières de chaussée	28
I.3.4. Les sols de bord de route	33
I.4. Spéciation et mobilité des EGP dans l'environnement	36
I.4.1. De la source aux récepteurs environnementaux	37
I.5. La biodisponibilité et la toxicité des EGP	47
I.5.1. Vis-à-vis du végétal	47
I.5.2. Vis-à-vis des animaux et des organismes aquatiques	49
I.5.3. Chez l'homme	50
I.6. Détermination des teneurs en EGP	52
I.6.1. Les interférences sur les EGP	52
I.6.2. Les méthodes d'analyses par ICP-MS	54
I.7. Evaluation de la distribution des éléments du groupe du platine	58
I.7.1. Méthodes chimiques	58
I.8. Méthodes physiques d'observation des EGP	63

II.	Echantillons, techniques et protocoles expérimentaux	67
II.1.	Echantillons étudiés.....	67
II.1.1.	Etude à la source des émissions des EGP dans l'environnement	67
II.1.2.	Récepteurs environnementaux des EGP	70
II.1.3.	Matériel de référence	79
II.2.	Techniques et protocoles expérimentaux	82
II.2.1.	Caractérisation physico-chimiques	82
II.2.2.	Détermination des teneurs totales en éléments	84
II.3.	Evaluation de la distribution des éléments du groupe du platine.....	87
II.3.1.	Microscopie électronique à balayage	87
II.3.2.	Distribution des platinoïdes en fonction de la granulométrie.....	88
II.3.3.	Les extractions séquentielles.....	89
II.3.4.	Mobilisation des éléments du groupe du platine en présence de molécules organiques	92
II.4.	Evaluation des incertitudes	94
II.4.1.	Incertitudes liées à la collecte et à la conservation des échantillons.....	94
II.4.2.	Incertitudes analytiques	95
III.	CARACTERISATION DES MATERIAUX ET COMPREHENSION DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE	98
III.1.	Caractérisation des échantillons étudiés	98
III.1.1.	Les échantillons à la source des émissions des EGP dans l'environnement	98
III.1.2.	Les récepteurs environnementaux	105
III.2.	Analyse des ratios	145
III.3.	Distribution des EGP : de la source aux récepteurs environnementaux	154
III.3.1.	Distribution physique : observations microscopiques - MEB	154
III.3.2.	Spéciation chimique des EGP	181
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	196
	ANNEXES	201
	REFERENCES	226

Liste des tableaux

Tableau 1 : Émissions européennes standard en g.km-1 (sauf pour PM2,5) pour les véhicules particuliers (ADEME, 2005, 2014)	4
Tableau 2 : Teneurs en EGP (en µg.g-1) dans les différents convertisseurs catalytiques	7
Tableau 3 : Principales caractéristiques physico-chimiques de Pt, Pd et Rh	10
Tableau 4 : Différents domaines d'applications mondiales des EGP en 2017 en % tonnes (GFMS, 2017).....	10
Tableau 5 : La production minière des EPG (tonnes) en 2017 (GFMS, 2017)	12
Tableau 6 : Les facteurs d'émissions des EGP (ng.km-1) par des mesures directes et indirectes	17
Tableau 7 : Concentrations des EGP (en pg.m-3) dans les particules atmosphériques selon la littérature	22
Tableau 8 : Concentrations des EGP (en ng.L-1) dans les échantillons d'eau selon la littérature.....	26
Tableau 9 : Teneurs des EGP (en ng.g-1) dans les sédiments selon la littérature	27
Tableau 10 : Teneurs des EGP (en ng.g-1) dans les poussières de la chaussée selon la littérature	29
Tableau 11 : Teneurs des EGP (en ng.g-1) dans le sol en bord de route selon la littérature	34
Tableau 12 : Les méthodes analytiques et leurs limites de quantification pour la détermination des EGP dans des échantillons environnementaux.....	54
Tableau 13 : Les ions mono/poly-atomiques générées à l'intérieur du plasma argon (Ar) en ICP-MS, susceptibles d'interférer avec EGP (Source : Rauch et al., 2000 ; Bencs et al., 2003).....	55
Tableau 14 : Réactifs couramment utilisés pour les extractions séquentielles.....	61
Tableau 15 : Complexants utilisés.....	63
Tableau 16 : Caractéristiques des monolithes étudiés.....	67
Tableau 17 : Caractéristiques des cycles de conduite Artémis.....	68
Tableau 18 : Caractéristiques des cycles de conduite appliqués	69
Tableau 19 : Caractéristiques des véhicules utilisés lors de la deuxième campagne de prélèvement sur le banc à rouleaux.....	70
Tableau 20 : Les campagnes de prélèvement de poussière de chaussée.	76
Tableau 21 : Points de prélèvements de sol sur le deuxième site.....	78
Tableau 22 : Valeurs certifiées (± écart-type) en EGP du BCR-723.....	80
Tableau 23 : Teneurs certifiées (mg.kg-1) pour les six métaux traces dans le BCR-701 (d'après Rauret et al., 2001 et Pueyo et al., 2001)	81
Tableau 24 : Conditions d'opération de l'ICP-MS/MS triple quadripôle pour le dosage des EGP	86
Tableau 25 : Contrôle de la qualité.....	87
Tableau 26 : Concentration des EGP dans l'échantillon de référence certifié (BCR-723).....	87
Tableau 27 : Schéma d'extraction séquentielle du BCR.....	90
Tableau 28 : Teneurs certifiées des ETM (mg.kg-1) dans l'échantillon de référence BCR-701 (d'après Rauret et al., 2001 et Pueyo et al., 2001).....	90
Tableau 29 : Teneurs en ETM (mg.kg-1) dans l'échantillon de référence BCR-701 lors de la première série d'extractions séquentielles.....	91
Tableau 30 : Teneurs en ETM (mg.kg-1) dans l'échantillon de référence BCR-701 lors de la 2ème série d'extractions séquentielles.....	91
Tableau 31 : Teneurs des EGP (µg.kg-1) trouvées dans l'échantillon de référence BCR-723	92

Tableau 32 : Teneurs moyennes des EGP dans l'échantillon de référence BCR-723 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans chaque fraction	92
Tableau 33 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut de référence BCR-723.....	92
Tableau 34 : Variations de pH dans les suspensions.....	93
Tableau 35 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les monolithes étudiés. Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart-type.....	99
Tableau 36 : Emissions des EGP (moyenne \pm écart-type, en ng) pour chaque cycle Artémis et pour chaque véhicule.....	102
Tableau 37 : Températures enregistrées pendant les périodes de prélèvements des PM10 à Nantes (source : http://www.meteociel.fr)	108
Tableau 38 : Comparaison des concentrations réglementaires des ETM (en ng.m^{-3}) avec les concentrations retrouvées dans cette étude.....	111
Tableau 39 : Coefficients de corrélation linéaires entre les concentrations de Pd, de Rh, les ETM et les précipitations dans les échantillons de PM10 collectés sur les filtres QM-H et HAWP.....	112
Tableau 40 : Coefficients de corrélation linéaires entre les concentrations de Pd et de Rh et les ETM dans les échantillons de PM10 collectés dans le tunnel	114
Tableau 41 : Coefficients de corrélation linéaires entre les concentrations en EGP et en ETM dans les dépôts secs collectés dans le tunnel.....	116
Tableau 42 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les poussières du boulevard Victor Hugo (moyenne \pm écart-type)	119
Tableau 43 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les poussières de tunnel étudiés (moyenne \pm écart-type).....	122
Tableau 44 : Evolution des teneurs en EGP à la profondeur 5 - 10 cm du sol (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) lors du 1er prélèvement de sol dans les transects 1, 2 et 3	128
Tableau 45: Paramètres physico-chimiques déterminés pour les eaux de ruissellement	138
Tableau 46 : Concentrations en EGP ($\mu\text{g.L}^{-1}$) des eaux de ruissellement prélevées en février 2018.	140
Tableau 47 : Comparaison des concentrations en ETM dans les eaux de ruissellement avec les valeurs réglementaires pour les eaux de surface (en $\mu\text{g.L}^{-1}$)	141
Tableau 48 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les sédiments du bassin de Cheviré (moyenne \pm écart-type)	143
Tableau 49 : Comparaison des concentrations moyennes des ETM (en mg.kg^{-1}) sur l'ensemble des 5 zones du bassin de Cheviré avec les seuils réglementaires	144
Tableau 50 : Ratios des EGP (moyenne \pm écart-type) retrouvés pour les monolithes	145
Tableau 51 : Ratios des EGP (moyenne \pm écart-type) retrouvés pour les gaz d'échappements	145
Tableau 52 : Ratios des EGP retrouvés pour les dépôts secs	146
Tableau 53 : Ratios des EGP retrouvés pour les poussières déposées dans le tunnel	146
Tableau 54 : Ratios des EGP retrouvés pour les poussières de chaussées	147
Tableau 55 : Ratios des EGP retrouvés pour les poussières de chaussée du tunnel	147
Tableau 56 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 1 (couche 0 - 5 cm)	148
Tableau 57 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 1 (couche 5 - 10 cm)	149
Tableau 58 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 2 (couche 0 - 5 cm)	150
Tableau 59 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 2 (couche 5-10 cm)	150
Tableau 60 : Ratios des EGP retrouvés pour les eaux de ruissellement.....	151

Tableau 61 : Ratios des EGP retrouvés pour les sédiments du bassin de Chevire	152
Tableau 62 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP des poussières VH3-2 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions	181
Tableau 63 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les poussières VH3-2	182
Tableau 64 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP des poussières VH4-1 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions	183
Tableau 65 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les poussières VH4-1	183
Tableau 66 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP des poussières de tunnel (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions	184
Tableau 67 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les poussières de tunnel	184
Tableau 68 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP dans les sédiments de CH2 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions	186
Tableau 69 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les sédiments de CH2	186

Liste des figures

Figure 1 : La composition des gaz d'échappement (Reşitoğlu et al., 2015)	2
Figure 2 : Vue générale (a) et vue en coupe (b) d'un monolithe en céramique de convertisseur catalytique	6
Figure 3 : Schéma de l'émission des EGP à l'échappement et distribution dans les récepteurs environnementaux	19
Figure 4 : Vue d'ensemble des principales techniques de spéciation (extrait de Landner et Reuther, 2005).....	37
Figure 5 : Diagramme Eh-pH du système Pt - Cl - N - S (Colombo et al., 2008) ; a : [Pt] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = $5 \cdot 10^{-4}$ M et [Cl] = 0,5 M ; et b : [Pt] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = $5 \cdot 10^{-4}$ M et [Cl] = 10^{-3} M ; 25°C et 1 bar	42
Figure 6 : Diagramme Eh-pH du système Pd - Cl - N - S (Colombo et al., 2008) ; a : [Pd] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = $5 \cdot 10^{-4}$ M et [Cl] = 0,5 M ; et b : [Pd] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = $5 \cdot 10^{-4}$ M et [Cl] = 10^{-3} M ; 25°C et 1 bar	43
Figure 7 : Diagramme Eh-pH du système Rh - Cl - N - S (Colombo et al., 2008) ; [Rh] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = $5 \cdot 10^{-4}$ M et [Cl] = 0,5 M ; 25°C et 1 bar	44
Figure 8 : Système de prélèvement (a) à volume constant sur le banc à rouleaux (b) (LTE - IFSTTAR)	68
Figure 9 : Sites de mesure cimetièrre de la Bouteillerie en haut à droite et du boulevard Victor Hugo en bas à gauche	71
Figure 10 : Partisols installés sur le boulevard Victor Hugo (a) et préleveur à haut débit installé au Cimetière de la Bouteillerie (b).....	71
Figure 11 : Sites de mesure boulevard Victor Hugo (a) et cimetièrre de la Bouteillerie (b) (triangles rouge : emplacement des instruments)	72
Figure 12 : Dispositif pour la caractérisation du trafic et de sa composition sur le site urbain.....	73
Figure 13. Répartition des véhicules en fonction des normes Euro sur le site du boulevard Victor Hugo à Nantes (Avril - Mai 2017)	73
Figure 14 : Partisol installé dans le tunnel (à gauche) et préleveurs passifs de dépôt sec fixés à différentes hauteurs (à droite).....	74
Figure 15 : Localisation des zones de prélèvement ; piste cyclable côté station APdL : vert, piste cyclable de l'autre côté de la rue : rouge, espaces de chaque côté de la station APdL (bleu)	75
Figure 16 : Localisation des sites de prélèvement pour le sol de bord de route ; triangles rouge	77
Figure 17 : Zones de prélèvement (en jaune) des sols de bord de route ; première (a) et deuxième (b) campagne.....	77
Figure 18 : Bassin de Cheviré et les différentes zones de prélèvement	79
Figure 19 : Concentrations des EGP dans les monolithes A (40 000 km), B (130 000 km) et C (370 000 km)	100
Figure 20 : Concentrations des ETM dans les monolithes A (40 000 km), B (130 000 km) et C (370 000 km)	100
Figure 21 : Facteur d'émission des EGP pour les différents véhicules pour des cycles Artemis ; urbain avec démarrage à froid (URB F) et chaud (URB C), routier (ROAD) et autoroutier (MW)	104
Figure 22 : Concentrations en Pd et Rh dans les PM10 prélevées sur les filtres QMH	106
Figure 23 : Concentrations en Pd et Rh dans les PM10 prélevés sur les filtres type HAWP	107

Figure 24 : Concentrations en EGP dans les PM10 prélevés sur les filtres QMH et HAWP ; la concentration en EGP sur l'axe de gauche est logarithmique ; la température sur la période de prélèvement en °C se trouve sur l'axe de droite	109
Figure 25 : Concentrations en ETM dans les PM10 prélevées sur les filtres type QMH.....	110
Figure 26 : Concentrations en ETM ($\mu\text{g.m}^{-3}$) dans les PM10 prélevées sur les filtres type HAWP..	110
Figure 27 : Concentrations en Pd et Rh (moyenne \pm écart-type) dans la fraction PM10 prélevée sur les filtres HAWP dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris.....	113
Figure 28 : Concentration des ETM dans la fraction PM10 prélevée sur les filtres HAWP dans le tunnel Nanterre-La Défense à Paris.....	113
Figure 29 : Concentrations en EGP (moyenne \pm écart-type) dans les dépôts secs prélevés à différentes hauteurs en juillet 2018 dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris	115
Figure 30 : Concentrations en ETM (moyenne \pm écart-type) dans les dépôts secs prélevés à différentes hauteurs en juillet 2018 dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris	115
Figure 31 : Teneurs en EGP des poussières déposées sur les chevrons et appareils dans le tunnel de Nanterre - La Défense, prélevées lors de la 2ème campagne de prélèvement	117
Figure 32 : Teneurs en ETM des poussières déposées sur les chevrons et appareils dans le tunnel de Nanterre - La Défense, prélevées lors de la 2ème campagne de prélèvement	117
Figure 33 : Teneurs en EGP dans les quatre prélèvements de poussières de chaussée à différentes saisons	120
Figure 34 : Teneurs en ETM dans les quatre prélèvements de poussières de chaussée à différentes saisons	121
Figure 35 : Teneurs en EGP dans les poussières de chaussée lors de la 1ère campagne de prélèvement dans le tunnel Nanterre - La Défense	123
Figure 36 : Teneurs en EGP dans les poussières de chaussée lors de la 2ème campagne de prélèvement dans le tunnel Nanterre - La Défense	123
Figure 37: Teneurs en ETM des poussières de la chaussée lors de la 1ere campagne de prélèvement dans le tunnel de Nanterre - La Défense	124
Figure 38 : Teneurs en ETM des poussières de la chaussée lors de la 2ème campagne de prélèvement dans le tunnel de Nanterre - La Défense	124
Figure 39 : Evolution des teneurs en EGP dans les premiers 5 cm du sol lors du 1er prélèvement de sol dans les transects 1, 2 et 3	127
Figure 40 : Evolution des teneurs en ETM dans les premiers 5 cm du sol lors du 1er prélèvement de sol dans les transects 1, 2 et 3.....	129
Figure 41 : Evolution des teneurs en ETM à la profondeur 5 - 10 cm du sol lors du 1er prélèvement de sol	131
Figure 42 : Evolution des teneurs en EGP dans les premiers 5cm du sol lors du 2ème prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4.....	132
Figure 43 : Evolution des teneurs en EGP à la profondeur 5 - 10 cm du sol lors du 2ème prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4.....	133
Figure 44 : Evolution des teneurs en ETM dans les premiers 5cm du sol lors du 2ème prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4.....	135
Figure 45 : Evolution des teneurs en ETM à la profondeur 5 - 10 cm du sol lors du 2ème prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4.....	137

Figure 46 : Concentration en ETM dans les fractions dissoute, particulaire et totale des eaux de ruissellement prélevées en mars 2017	140
Figure 47 : Concentration en ETM dans les fractions dissoute, particulaire et totale des eaux de ruissellement prélevées en février 2018	141
Figure 48 : Évolution des concentrations en EGP dans les sédiments du bassin de Cheviré à Nantes	142
Figure 49 : Concentrations en EGP dans les sédiments du bassin de Cheviré	143
Figure 50 : Concentrations en ETM dans les sédiments de Cheviré	144
Figure 51 : Ratios entre les EGP de la source aux différents compartiments ; Pt/Pd et Pt/Rh sont homogènes dans l'environnement, Pd/Rh est homogène de la source aux différents compartiments .	153
Figure 52 : Images MEB de la surface du monolithe A (40000 km) à différents grossissements	154
Figure 53 : Images MEB de la surface du monolithe B (130000 km) à différents grossissements.....	155
Figure 54 : Images MEB de la surface du monolithe C (370000 km) à différents grossissements.....	155
Figure 55 : Images MEB de la surface du monolithe A (40000 km) (a) et zoom (b, c) ; spectre associé (d) d'une particule d'intérêt.....	156
Figure 56 : Images MEB de la surface du monolithe A (40000 km) (a) et zoom (b et c) ; spectre associé (d) d'une particule d'intérêt	157
Figure 57 : Images MEB de la surface du monolithe B (130000 km) (a) et zoom (b et c) ; spectre associé (d) d'une particule d'intérêt	158
Figure 58 : Images MEB de la surface du monolithe B (130000 km) (a) et zoom (b) ; spectres associés (c et d) d'une particule	159
Figure 59 : Images MEB de la surface du monolithe C (370000 km) (a) et zoom (b et c) ; spectre associé (d et e) de points d'intérêt.....	160
Figure 60 : Images MEB de la surface du monolithe C (370000 km) (a) et le spectre associé (b) d'un point d'intérêt.....	161
Figure 61: Images MEB de la surface d'un filtre VCTP ; expérimentation avec le véhicule Euro 5 diesel.....	162
Figure 62 : Images MEB de la surface d'un filtre GTTP (0,2 µm) (a) et zoom sur une particule (b) ; spectre associé (c) de cette particule ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 essence.....	163
Figure 63 : Images MEB de la surface d'un filtre GTTP (0,2 µm) : particule (a) et spectre associé (b) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel	164
Figure 64 : Images MEB de la surface d'un filtre GTTP (0,2 µm) : particule (a) et spectre associé (b) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel	165
Figure 65 : Images MEB d'une particule de suie, incluant une particule contenant Ce et Fe entourée en rouge, à la surface d'un filtre GTTP (0,2 µm) : image SE (a) et image BSE (b) et spectre associé (c) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel	166
Figure 66 : Images MEB d'une particule de suie, contenant un fragment de washcoat à la surface d'un filtre GTTP (0,2 µm) : image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel	167
Figure 67 : Image de particules prélevées sur le boulevard Victor Hugo, durant la campagne d'avril 2017	168
Figure 68 : Concentration des EGP dans les différentes fractions pour les poussières VH1-2.....	169
Figure 69 : Répartition des EGP entre les différentes fractions en fonction de la charge massique pour les poussières VH1-2.....	170

Figure 70 : Concentration des EGP dans les différentes fractions pour les poussières VH3-2.....	171
Figure 71 : Répartition des EGP entre les différentes fractions en fonction de la charge massique pour les poussières VH3-2.....	171
Figure 72 : Concentration de Pt (a) et Rh et Pd (b) dans les différentes fractions pour les poussières VH4-1.....	172
Figure 73 : Répartition massique des EGP entre les différentes fractions pour les poussières VH4-1.....	173
Figure 74 : Images MEB des poussières de chaussée VH3-2 (< 2mm) ; image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c).....	174
Figure 75 : Images MEB des poussières de chaussée du tunnel de Nanterre - La Défense (1ère campagne, zone 1) (< 2mm) ; image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c).....	175
Figure 76 : Images MEB des poussières de chaussée du tunnel de Nanterre - La Défense (1ère campagne, zone 1) (< 2mm) ; image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c).....	176
Figure 77 : Concentration des EGP dans les différentes fractions pour les sédiments CH2.....	177
Figure 78 : Répartition des EGP entre les différentes fractions pour les sédiments CH2.....	178
Figure 79 : Images MEB du sédiment du bassin de Cheviré (fraction 125 - 250 µm, zone CH2) ; image SE (a) et BSE (b - zone d'analyse entourée en rouge) et spectre associé (c).....	179
Figure 80 : Images MEB du sédiment du bassin de Cheviré (fraction < 36 µm, zone CH2) ; image SE (a) et BSE (b - zone d'analyse entourée en rouge) et spectre associé (c).....	180
Figure 81 : Distribution des EGP dans les poussières VH3-2 entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune).....	182
Figure 82 : Distribution des EGP dans les poussières de VH4-1 entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune).....	183
Figure 83 : Distribution des EGP dans les poussières de tunnel entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune).....	185
Figure 84 : Distribution des EGP dans dans les sédiments de CH2 entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune).....	186
Figure 85 : Mobilisation des EGP du monolithe A (40 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pHs 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC).....	188
Figure 86 : Mobilisation des EGP du monolithe B (130 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pH 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC).....	189
Figure 87 : Mobilisation des EGP dans le monolithe C (370 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pH 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC).....	191
Figure 88 : Déprotonation des fonctions carboxyliques de l'acide citrique à pH 2,5 et 6,7.....	192
Figure 89 : Etat de la fonction thiol de la L-cysteine à pH 6,7.....	192
Figure 90 : Mobilisation de Al, Si et Mg du monolithe A (40 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pH 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC).....	193
Figure 91 : Mobilisation de Al, Si et Mg du monolithe B (130 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (RW), la solution d'acide citrique (AC) aux pHs 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC).....	194
Figure 92 : Mobilisation de Al, Si et Mg du monolithe C (370 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (RW), la solution d'acide citrique (AC) aux pHs 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC).....	195

Abbréviation

AAS : atomic absorption spectroscopy ou spectrométrie d'absorption atomique

ADN : acide désoxyribonucléique

Al: aluminium

Ar : argon

ARN : acide ribonucléique

As: arsenic

ASV : adsorptive stripping voltammetry ou voltamétrie par redissolution après adsorption

Ba: baryum

Ca: calcium

Cd : cadmium

Ce : cérium

CEE : commission économique européenne

Cl⁻ : chlorure

CO: monoxyde de carbone

CO₂ : dioxyde de carbone

COOH : groupe carboxylique

COT : carbone organique total

COV : composés organiques volatiles

CQI : contrôles qualité internes

Cr : chrome

CSV : cathodic stripping voltammetry ou la voltamétrie par redissolution cathodique

Cu : cuivre

CV : coefficient de variation

CVS : constant volume sampling ou prélèvement à volume constant

DET : diffusive equilibration in thin-films

DGT : diffusive gradient in thin-films ou gradients de diffusion en couches minces

DTPA: acide diéthylène triamine penta acétique

EDX : energy dispersive x-ray spectroscopy ou analyse dispersive en énergie

EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique

EGP : éléments du groupe du platine

ETAAS : electrothermal atomic absorption spectroscopy ou spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

ETM : éléments traces métalliques

EUDC : extra urban driving cycle ou cycle de conduite extra-urbain

Fe : fer

FIAS-GF-AAS : flow injection analysis system and graphite furnace atomic absorption spectrophotometer ou système d'analyse par injection en flux continu et spectrométrie d'absorption atomique par four graphite (GFAAS)

Ge : germanium

H₂O : eau

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

HC : hydrocarbures imbrulés

HCl : acide chlorhydrique

HClO₄ : acide perchlorique

He : hélium

HF : acide fluorhydrique

Hg : mercure

HNO₃ : acide nitrique

HR-ICP-MS : high resolution ICP-MS ou ICP-MS à haute résolution

ICP-AES : inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry ou spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectrometry ou spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif

ID-ICP-MS : isotope dilution ICP-MS ou ICP-MS par dilution isotopique

ID-ICP-Q-MS : isotope dilution ICP-Q-MS ou ICP-Q-MS par dilution isotopique

In : indium

Ir : iridium

K : potassium

La : lanthane

LA-ICP-MS : laser ablation ICP-MS

LQ : limite de quantification

MEB : microscopie électronique à balayage

MES : matières en suspension

Mn : manganèse

Mo: molybdène

N₂ : diazote

N₂O : protoxyde d'azote

Na : sodium

NaCl : sodium chloride

NH₃ : ammoniac

Ni : nickel

NO₃⁻ : nitrate

NO_x : oxydes d'azote (x=1, 2, 3)

O₂ : oxygène

Os : osmium

OH⁻ : hydroxydes

Pb : plomb

Pd : palladium

PGE : platinum group elements ou éléments du groupe du platine

pH : potentiel hydrogène

PM : particulate matter ou matière particulaire

PM₁₀ : particules de diamètre <10 µm

PM₁ : particules de diamètre < 1 µm

Pt : platinum

Q-ICP-MS : quadrupole ICP-MS ou ICP-MS à simple quadrupôle

Rh: rhodium

Ru : ruthénium

SD : standard deviation ou écart-type

SF-ICP-MS : sector field ICP-MS ou ICP-MS à champ sectoriel

Si : silicium

SO₄²⁻ : sulfate

Sr : strontium

TEM : transmission electron microscopy ou microscopie électronique en transmission

Ti : titane

UN : ultrasonic nebulization ou nébulisation ultrasonique

XANES : X-ray absorption near edge structure ou spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X

Zn : zinc

Zr : zirconium

INTRODUCTION GENERALE

Six métaux composent la famille des éléments du groupe du platine (EGP) ou platinoïdes : le platine (Pt), le palladium (Pd), le rhodium (Rh), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et l'osmium (Os). Ils appartiennent au groupe VIII du tableau périodique et se trouvent sur les deuxième et troisième lignes. Les platinoïdes d'une même colonne présentent des propriétés physiques et chimiques similaires. On peut ainsi les regrouper par paires : (Ru, Os), (Rh, Ir), et (Pt, Pd) (Pascal., 1958). Ces métaux nobles sont parmi les éléments les plus rares, et leurs teneurs moyennes dans la croûte terrestre se situent dans une gamme de 0,005 à 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Alt et al., 1988). Tout comme certains éléments traces métalliques, les EGP sont rarement retrouvés sous forme métallique native. Ils sont présents principalement dans des roches ignées mafiques ou ultramafiques telles que péridotite, pyroxénite, dunite. Dans les roches sédimentaires, ils sont associés au quartz, au cuivre, au nickel. Dans les dépôts alluvionnaires, ils sont associés avec la chromite, la magnétite. Ils peuvent être sous forme d'alliages, notamment avec le fer et le cuivre (isoferroplatinum, Pt_3Fe ; tulameenite, Pt_2CuFe) (Bowles, 2013).

Dans cette étude nous nous intéressons à trois métaux de ce groupe, Pt, Pd et Rh, qui sont aujourd'hui, du fait de leurs propriétés physiques et chimiques uniques notamment leur point de fusion très élevé et leur résistance à l'attaque mécanique, et malgré leur prix très élevé, devenus indispensables à l'usage en catalyse, en électronique, en dentisterie, en bijouterie, en chimie et pétrochimie, dans l'industrie verrière, etc... (Kendall et Matthey, 2006). En tant qu'éléments de transition, ils ont une tendance forte à former des ions complexes, possèdent des effets catalytiques du fait de leur capacité d'adsorption des gaz et ont plusieurs états d'oxydation. Les trois autres platinoïdes (iridium, osmium et ruthénium) sont moins importants sur le plan commercial et sont couramment utilisés en alliage avec Pt ou Pd.

Les convertisseurs catalytiques ont commencé à être utilisés dans l'industrie automobile en 1974 pour réduire l'émission des gaz à effet de serre, du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO_x , $x = 1, 2, 3$) et des hydrocarbures imbrulés (HC). Leur généralisation au fil du temps a induit une augmentation constante de leur concentration dans les compartiments environnementaux comme l'air, les poussières de chaussées, les sols et les plantes. Ainsi, les EGP, désormais considérés comme polluants émergents, soulèvent de nouvelles interrogations. En effet, le platine, de même que le palladium et le rhodium, étaient considérés jusqu'alors comme inertes et inactifs ; l'hypothèse étant qu'ils sont émis sous une

forme métal. Cependant, de nouvelles hypothèses ont été avancées concernant l'existence de formes bioaccessibles dans l'environnement. Parallèlement, des études faites avec des sels de platine ont montré des effets inhibiteurs de l'ADN, de l'ARN et de certaines protéines (Gagnon et al., 2006 ; Colombo et al., 2008 ; Kalavrouziotis et al., 2009). Par ailleurs, des symptômes asthmatiques ainsi que des effets allergisants ont été rapportés (Ravindra et al., 2004). Afin de mieux comprendre leur comportement et les risques de transfert vers les organismes, des données plus précises concernant les formes des EGP sont donc nécessaires.

De même, les réglementations de plus en plus contraignantes sur les émissions ne prennent pas en compte la part de nouveaux polluants issus de certaines technologies introduites telles que les convertisseurs catalytiques. Face à l'augmentation dans l'environnement des EGP issus de ces convertisseurs catalytiques, les impacts sanitaires et environnementaux potentiels des EGP apparaissent alors très importants à évaluer.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des projets ADEME CEGEP (2016 - 2019) et régional PolluSols (2015-2019). Plus largement, le présent travail est rattaché aux travaux menés par l'Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville (IRSTV) et l'OSUNA (Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes Atlantique). Le projet CEGEP (Contribution à l'étude de l'émission des EGP : de l'échappement au champ proche), associe le laboratoire Eau et Environnement, le laboratoire Transports et Environnement (LTE) de l'IFSTTAR à Bron et Air Pays de la Loire et vise en particulier à identifier les formes des EGP émis dans l'environnement. Le projet PolluSols (Pollution des sols : de la compréhension à la gestion durable des espaces), étudie la problématique de gestion de la pollution des sols et des sédiments en milieu urbain, et le devenir de ces contaminations au long du continuum terre-mer. Le projet PolluSols regroupe les partenaires IFSTTAR, IFREMER, BRGM, LPGN, Subatech, IMT Nantes. Ce travail de thèse est rattaché au volet « étude des contaminations en EGP dans le sol en milieu urbain » du projet PolluSols.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont pour objectif d'étudier la dispersion des EGP depuis leur source (monolithes et émission à l'échappement) jusqu'au champ proche (atmosphère, poussières de chaussées, eaux de ruissellement, sédiment, sol de bord de route). Leur mobilité à partir de monolithes et leur spéciation sont également étudiées. Pour résumer, cette thèse vise à répondre aux questions suivantes :

1. Quels sont les sources et les récepteurs environnementaux primaires des EGP ?
2. Quels sont les niveaux des EGP présents dans l'environnement ?

3. Quelles sont les formes physico-chimiques, la spéciation des EGP dans les réservoirs environnementaux après leur émission ?

À notre connaissance, il s'agit de la première étude aussi complète visant à suivre l'évolution des EGP depuis leur présence dans les monolithes, leur émission dans les gaz d'échappement, leur rejet dans l'air, leur dépôt dans les poussières de la chaussée et le sol en bordure de route, leur lessivage par les eaux de ruissellement et leur accumulation dans les sédiments de bassin de rétention et d'infiltration d'eaux pluviales. Les résultats de cette étude pourront servir comme base de données pour réaliser des évaluations de la qualité des matrices environnementales et estimer les impacts de cette pollution sur les écosystèmes et la santé.

La première partie de ce mémoire dresse un état de l'art sur les éléments du groupe du platine, de l'émission aux récepteurs environnementaux. La composition et le rôle des convertisseurs catalytiques sont tout d'abord présentés. Les sources naturelles et anthropiques sont décrites, avec une présentation des concentrations en EGP dans les différents compartiments environnementaux : particules atmosphériques, eaux de ruissellement et sédiments, poussières de chaussées. La spéciation et la mobilité des EGP dans l'environnement sont ensuite abordées, puis la biodisponibilité et la toxicité. Enfin, cette partie se termine par un recensement des techniques d'analyse tant chimiques que physiques utilisées pour caractériser les EGP ; afin d'identifier les méthodes les plus pertinentes pour la suite de ce travail.

La deuxième partie du manuscrit présente les échantillons, techniques et protocoles expérimentaux étudiés et mis en œuvre dans le cadre de cette étude. Elle débute par une présentation des échantillons étudiés et des matériaux de référence. Elle se poursuit par une description des techniques et protocoles expérimentaux. Elle se termine par les différentes techniques physiques et chimiques utilisées dans ce travail pour évaluer la distribution des éléments du groupe du platine.

La troisième partie du document est consacrée à la présentation des résultats. Les concentrations en EGP dans les différents compartiments environnementaux étudiés sont présentées. Une analyse des ratios des EGP dans les monolithes, à l'émission dans le gaz d'échappement et dans les récepteurs environnementaux est ensuite réalisée. Cette troisième partie se termine par l'étude de la distribution des EGP.

Une conclusion générale clôt le manuscrit.

PARTIE 1
LES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE DANS
L'ENVIRONNEMENT

I. LES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE : DE L'EMISSION AUX RECEPTEURS ENVIRONNEMENTAUX

Cette partie est composée de 8 volets. Les deux premiers sont consacrée 1) à la composition et au rôle des convertisseurs catalytiques, 2) aux sources naturelles et anthropiques des éléments du groupe du platine, 3) les concentrations en EGP dans les différents compartiments environnementaux : particules atmosphériques, eaux de ruissellement et sédiments, poussières de chaussées sont ensuite présentées. La spéciation et la mobilité des EGP dans l'environnement, puis leur biodisponibilité et leur toxicité font l'objet des volets 4 et 5. Enfin, la partie I se termine par un recensement des techniques d'analyse tant chimiques que physiques utilisées pour caractériser les EGP.

I.1. Les convertisseurs catalytiques dans l'automobile

Depuis le début de l'industrialisation, l'Homme rejette en permanence des quantités considérables de polluants dans l'atmosphère. Par ailleurs, du fait de la forte prospérité économique des pays industrialisés, depuis les années 1950 jusqu'au milieu des années 1970 (suite à la reconstruction de l'Europe de l'ouest et du Japon après-guerre), le développement de l'industrie automobile a beaucoup prospéré. Depuis, les transports participent pour une part importante aux rejets de polluants dans l'atmosphère.

Les moteurs à essence ou diesel utilisés pour les automobiles rejettent du dioxyde de carbone (CO_2), de la vapeur d'eau (H_2O), de l'azote (N_2), de l'oxygène (O_2), ainsi que des polluants, réglementés ou non (**Figure 1**). Les polluants réglementés sont le monoxyde de carbone (CO) issu de la combustion incomplète des carburants, les oxydes d'azote (NO_x , NO, NO_2), des hydrocarbures imbrulés (HC) ou des composés organiques volatiles (COV) et des particules en suspension (PM) (principalement de la suie) (ADEME, 2005). Les polluants non réglementés sont principalement le protoxyde d'azote (N_2O), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le dioxyde de soufre (SO_2), les aldéhydes et les cétones.

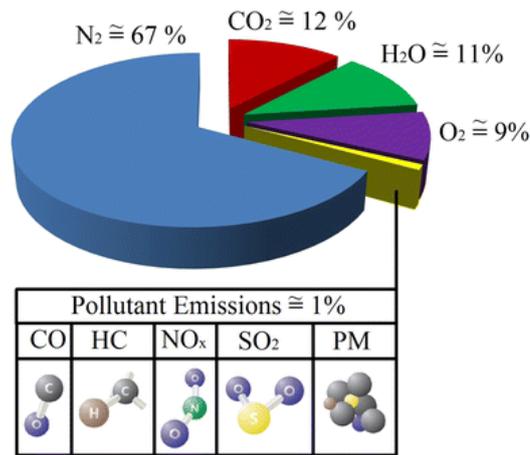


Figure 1 : La composition des gaz d'échappement (Reşitoğlu et al., 2015)

L'accroissement de la circulation automobile a soulevé des questions concernant les émissions des polluants issus des véhicules à moteur. La nécessité de limiter les émissions de polluants liées aux transports a abouti à mettre en place des législations coercitives d'abord aux États-Unis, puis au Japon, et ensuite en Europe occidentale. Les États-Unis ont été les premiers à mettre en place un décret dès 1955 (Public law 159-July 14, 1955), visant à réduire la pollution atmosphérique, ce qui a conduit les constructeurs automobiles à rechercher des solutions pour réduire les émissions de polluants. La législation a été complétée en 1963, afin de mieux définir les critères de qualité de l'air. Cela a abouti en 1974 à la mise au point, par la société américaine General Motors, d'un système de post-traitement des émissions polluantes des moteurs, installé sur la ligne d'échappement du véhicule, appelé convertisseur catalytique ou encore pot catalytique (Zimmermann et Sures, 2004 ; Labbé et Dupuy, 2014).

L'introduction des convertisseurs catalytiques a entraîné des diminutions significatives de la pollution atmosphérique en milieu urbain, par l'élimination d'environ 90 % du CO, des HC et NO_x (Artelt et al., 1998 ; Palacios et al., 2000a). La Californie a été le premier état à rendre obligatoire les catalyseurs en 1975. Deux ans plus tard, en 1977, les catalyseurs ont été rendu obligatoires dans le reste des États-Unis.

En Europe occidentale, c'est d'abord la Directive 70/220/CEE du Conseil, du 20 mars 1970, relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les gaz provenant des véhicules à moteur qui a permis le rapprochement des législations des Etats membres. Elle visait à prendre des mesures contre la pollution atmosphérique liée aux gaz d'échappement et à fixer des valeurs limites pour les émissions de CO, et HC des moteurs essence. Cette directive, limitant de manière partielle les émissions, entre en vigueur en 1971, et a été

progressivement modifiée (dernière modification, directive 715/2007 du 20 juin 2007) et complétée par d'autres directives :

1972 - EC Directive 72/306/CEE : Réduction des émissions de fumée noire des véhicules lourds.

1978 - EC Directive 78/611/CEE : Limitation de la concentration maximale en plomb dans l'essence à $0,4 \text{ g.L}^{-1}$.

1982 - EC Directive 82/884/CEE : Valeur limite pour le plomb dans l'air.

1985 - EC Directive 85/210/CEE : Introduction de l'essence sans plomb.

1987 - EC Directive 88/77/CE : Spécification des mesures à prendre pour réduire l'émission de polluants gazeux des moteurs diesel des véhicules. Contrôle des émissions de polluants gazeux des véhicules lourds. Amendement en 1991, EC Directive 91/542EEC.

1989 - EC Directive 89/427/CEE : Fixe des valeurs limites et des valeurs guide de la qualité de l'air pour le dioxyde de soufre et les PM.

Ainsi, au cours de ces dernières décennies, afin de limiter les émissions de polluants liées aux transports routiers, l'Union Européenne a mis en place la Norme Euro pour les véhicules lourds en 1988 et pour les véhicules légers (moins de 3,5 t) en 1991. Cette norme fixe des obligations pour les constructeurs, notamment de mise sur le marché de véhicules moins polluants. Les normes antipollution Euro 1 à 6 pour les véhicules légers, et 0 à VI pour les véhicules lourds, se sont succédées tout en durcissant progressivement les seuils d'émissions acceptés pour les polluants primaires à l'échappement des véhicules neufs.

Les différentes normes européennes, pour les véhicules particuliers légers, sont entrées en vigueur aux dates présentées **Tableau 1**. Ainsi, en Europe, le convertisseur catalytique devient d'abord courant en Suisse en 1985 avec l'introduction de valeurs limites plus sévères que dans la plupart des autres pays européens. Il est ensuite progressivement apparu dans les autres pays européens sur les voitures de forte cylindrée à la fin des années 1980, et a été obligatoire sur toutes les voitures neuves à motorisation essence au 1er janvier 1993 avec la norme Euro 1, et sur toutes les voitures à motorisation diesel depuis 1997.

Tableau 1 : Émissions européennes standard en g.km⁻¹ (sauf pour PM_{2,5}) pour les véhicules particuliers (ADEME, 2005, 2014)

Classe	Normes NM	Directives TM	Année		CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	PM	PM _{2,5}
Diesel	Euro 1	91/441/EEC	1992	-	2,72	-	-	0,97	-	0,140	-
	Euro 2-II	94/12/EC	1996	-	1,00	-	-	0,70	-	0,080	-
	Euro 2-ID	94/12/EC	1999	-	1,00	-	-	0,90	-	0,100	-
	Euro 3	98/69/EC	01/2000	01/2001	0,64	-	-	0,56	0,50	0,050	-
	Euro 4	98/69/EC	01/2005	01/2006	0,50	-	-	0,30	0,25	0,025	-
	Euro 5	715/2007/EC	09/2009	08/2014	0,50	-	-	0,23	0,18	0,005	6.10 ¹¹ /km
	Euro 6	715/2007/EC	09/2014	09/2015	0,50	-	-	0,17	0,08	0,005	6.10 ¹¹ /km
Essence	Euro 1	91/441/EEC	1992	-	2,72	-	-	0,97	-	-	-
	Euro 2	94/12/EC	1996	-	2,2	-	-	0,5	-	-	-
	Euro 3	98/69/EC	01/2000	01/2001	2,3	0,2	-	-	0,15	-	-
	Euro 4	98/69/EC	01/2005	01/2006	1	0,1	-	-	0,08	-	-
	Euro 5	715/2007/EC	09/2009	08/2014	1	0,1	0,068	-	0,06	0,005a	-
	Euro 6	715/2007/EC	09/2014	09/2015	1	0,1	0,68	-	0,06	0,005a	6.10 ¹¹ /km

NM : Nouveau modèle, TM : Tout modèle, II : Injection indirecte, ID : Injection directe, a : pour moteur à Injection Directe d'Essence mélange pauvre seulement

I.1.1. Composition des convertisseurs catalytiques

Le pot catalytique est constitué d'une enveloppe en acier inoxydable entourant une structure interne d'un ou plusieurs blocs monolithiques poreux généralement en céramique. La structure dite en nid d'abeille du monolithe (**Figure 2 a**) présente de multiples petits canaux parallèles qui laissent s'écouler les gaz d'échappement. La densité des canaux, exprimée en cpsi (cells per square inch), varie entre 400 et 600 cpsi (Sassi et al, 2011). La structure en nid d'abeille permet d'offrir une grande surface de contact (de 100 à 300 m².g⁻¹) entre les gaz d'échappement et les éléments catalyseurs, et donc d'optimiser les réactions chimiques (Le Bras, 2015).

Les matériaux céramiques sont utilisés comme support des catalyseurs pour leurs nombreuses caractéristiques physiques et chimiques. Ils possèdent généralement une grande résistance, aux températures élevées (au moins jusqu'à 900 °C), chimique et mécanique, et une faible densité donc peu de conductivité thermique, propriété qui permet l'isolation thermique de la ligne d'échappement, le maintien des gaz à haute température et favorise ainsi la réaction catalytique. Le support en céramique utilisé est généralement de type cordiérite de formule 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂, avec des traces de Mn, Fe, Ti, Ca, Na et K (CARMA, 1999 ; Das et al., 2002).

La paroi des canaux est recouverte d'une ou plusieurs couches fines d'un support catalytique, appelé washcoat, de l'ordre de 20 à 50 µm d'épaisseur chacune (Sassi et al., 2011). Le washcoat (**Figure 2 b**) est constitué d'alumine (Al₂O₃), d'oxyde de cérium (CeO₂) et d'oxyde de zirconium ZrO₂ (Palacios et al., 2000a). Les substances actives sont le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh) fortement dispersés sur le washcoat sous forme métallique de taille fine (< 0,3 µm) jusqu'aux tailles nanoparticulaires (1 - 100 nm) (Wang et al., 2012) (**Figure 2 b**). Par ailleurs, des promoteurs sont incorporés au washcoat. Ces promoteurs sont des alcalino-terreux, comme le calcium, le baryum, le magnésium (Ca, Ba, Mg), qui permettent de limiter la migration des métaux (McVicker et al., 1978), des lanthanides, le lanthane (La) et le cérium (Ce) qui fonctionnent comme des agents stabilisants et retardateurs de changements de phase du support qui permettent de limiter la coalescence des métaux (Ozawa et al., 1990 ; Yang et al., 2001 ; Shinjoh et al., 2009 ; Le Bras, 2015).

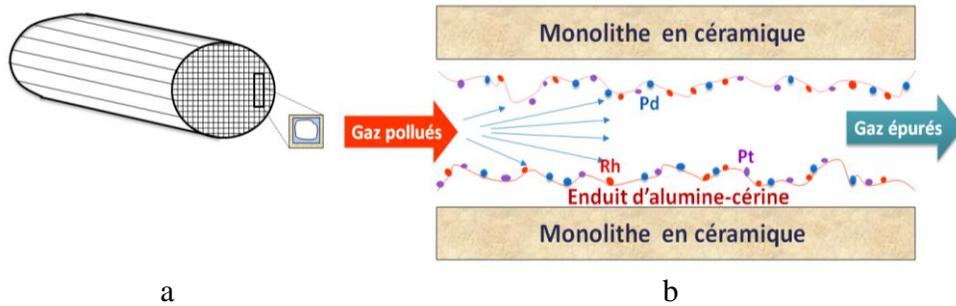


Figure 2 : Vue générale (a) et vue en coupe (b) d'un monolithe en céramique de convertisseur catalytique

Généralement, les fabricants communiquent peu les taux de Pt, Pd et Rh présents dans les catalyseurs. La proportion de Pt, Pd et Rh dans le catalyseur dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment le fabricant, les caractéristiques du véhicule telles que la puissance du moteur, le carburant utilisé (essence ou diesel), ainsi que le poids du véhicule et les fonctions catalytiques exigées. En général, la teneur en EGP se situe autour de 0,1 - 0,3% (w/w) du catalyseur (Hwang et al., 2016). Par ailleurs, ces taux sont modifiés régulièrement pour optimiser le fonctionnement et le prix final du catalyseur. Depuis le milieu des années 1990, en raison de l'augmentation du prix de Pt, Pd a partiellement substitué Pt (Cicchella et al., 2003 ; Zereini et al., 2004 ; Zereini et al., 2007 ; Hooda et al., 2007). Par contre, les proportions de Rh sont toujours restées basses et relativement constantes ; cela étant sans doute dû à son prix plus élevé (Gómez et al., 2002). Les ratios de Pt, Pd et Rh varient ainsi entre des véhicules fabriqués aux Etats-Unis, en Europe et au Japon et même pour des voitures de la même chaîne de production (Cicchella et al., 2003). Les ratios des métaux sont de l'ordre de 5 pour Pt/Pd et de 5 à 12 pour Pt/Rh dans les véhicules essence (Von Zelewsky, A., 1996 ; Schäfer et al., 1996 ; Bocca et al., 2006).

Plusieurs études ont cherché à évaluer les teneurs en métaux dans les catalyseurs. Selon Petrucci et al. (2000) l'enduit d'un catalyseur peut contenir de 1,4 à 5,8 g de Pd, Pt et Rh. Le catalyseur d'une voiture familiale peut contenir approximativement 1,75 g de métaux, d'après Barefoot, R.R., 1997, vu dans Morton et al., 2001. Stenbom et al. (1990) ont analysé un enduit neuf et un enduit âgé en utilisant la microscopie TEM/EDX. Ils ont rapporté une distribution uniforme des EGP sur l'enduit neuf ; cela n'ayant pas été observé dans l'enduit âgé. Selon les observations de Stenbom et al. (1990) l'enduit neuf contient 87 % d'Al, 0,2 % de Ca, 0,8 % de Zr, 8 % de Ce, 0,8 % de Rh et 2,8 % de Pt. Dans l'enduit âgé, les pourcentages sont légèrement

différents : 90 % de Al, 0,5 % de Ca, 0,5 % de Zr, 7,8 % de Ce, 0,6 % de Rh et 0,2 % de Pt. Selon Petrucci et al. (2000), des pots catalytiques commerciaux contiennent 1 ± 3 g de Pt, $0,1 \pm 0,3$ g de Rh et $0,3 \pm 2,5$ g de Pd, avec des ratios d'environ 10 et 1 respectivement pour Pt/Rh et Pt/Pd. En Europe, dans les véhicules essence, Pd est principalement utilisé associé à Rh et la teneur en métaux est de 2 à 3 g par véhicule (avec une teneur relativement constante de Rh de 0,1 g). Dans les véhicules diesel, Pt est principalement utilisé associé à Pd et à Rh, avec une teneur en métaux de 7 à 8 g par véhicule (Labbé et Dupuy, 2014).

Šebek et al. (2011) ont étudié deux catalyseurs essence et deux catalyseurs diesel à l'état neuf et après 100 000 km de conduite de moteur. Selon Šebek et al. (2011), un catalyseur neuf de motorisation essence, avec un volume approximatif de 1903 cm^3 , contient 0,269 g de Pt, 4,301 g de Pd et 0,269 g de Rh, tandis qu'un catalyseur neuf de motorisation diesel, avec un volume de 1678 cm^3 , contient 1,343 g de Pt. Les teneurs en EGP retrouvées dans les monolithes analysés par Šebek et al. (2011) et dans d'autres études sont présentées dans le **Tableau 2**.

Spada et al. (2012) ont mesuré des concentrations de $184 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Rh, $1148 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Pd et $814 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Pt dans un échantillon composite de différents pots catalytiques utilisés aux États-Unis. Ash et al. (2014) ont mesuré en moyenne 800, 30, et $120 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pt, Pd, et Rh dans les catalyseurs à trois voies et 2600, 690, et $< 5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pt, Pd, et Rh dans les véhicules diesel légers et 1800, < 5 , et $< 5 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pt, Pd, et Rh dans les véhicules lourds.

Tableau 2 : Teneurs en EGP (en $\mu\text{g.g}^{-1}$) dans les différents convertisseurs catalytiques

Catalyseurs	Pt	Pd	Rh	Réf.
Essence neuf	763	10 335	777	1
Essence avec 100 000 km	679	11 510	702	
Diesel neuf	3850	< 0,5	< 0,1	
Diesel avec 100 000 km	3975	< 0,5	< 0,1	
Composite de différents catalyseurs	814	1148	184	2
Catalyseur neuf à trois voies	800	30	120	3
Catalyseur à trois voies > 18 000 km (portée moyenne)	700	< 5 - 25	110 - 150	
Diesel neuf du véhicule léger	2600	690	< 5	
Diesel du véhicule léger avec > 18 000 km	2600	560	< 5	
Diesel neuf du véhicule lourd	1800	< 5	< 5	
Diesel du véhicule lourd avec > 18 000 km	1800	80	< 5	

1 : Šebek et al., 2011

2 : Spada et al., 2012

3 : Ash et al., 2014

I.1.2. Rôle des convertisseurs catalytiques

Le rôle du pot catalytique est de réduire les concentrations en CO, NO_x et HC, présents dans les gaz d'échappement afin d'atteindre les valeurs limites d'émission, en les convertissant en CO₂, N₂ et H₂O grâce aux propriétés catalytiques des métaux. Les réactions mises en jeu sont fonction de la motorisation.

En effet, il existe deux types de système post-traitement catalytique selon la nature du carburant utilisé :

- Catalyseur trois voies, pour les motorisations essence

Il permet une triple action. Les réactions d'oxydation de CO et HC, selon les **équations 1, 2 et 3** et de réduction des NO_x, selon les réactions 4, 5 et 6 sont réalisées simultanément. Le platine et le palladium catalysent les réactions d'oxydation du CO et des HC. Rh catalyse la réduction des NO_x (Le Bras, S., 2015).

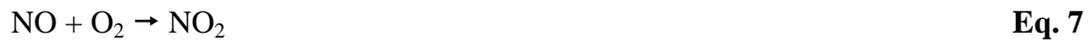


- Catalyseur d'oxydation, pour les motorisations diesel

Le catalyseur d'oxydation permet l'oxydation de CO (**Eq. 1**) et des HC (**Eq. 3**).

La gestion des particules, issues principalement des motorisations, se fait grâce à un filtre à particules, filtre à particules additivé ou filtre à particules catalysé. Dans le cas du filtre à particules catalysé, un revêtement catalytique à base de platine et de palladium est utilisé comme dans le catalyseur d'oxydation. Ici, ce revêtement catalytique facilite la régénération du filtre par la combustion des suies.

Cet ensemble est complété par des dispositifs de post-traitement des NO_x, qui sont fonction des constructeurs. L'un de ces dispositifs est le piège à NO_x. Il dispose également d'un revêtement catalytique contenant des métaux. Dans un premier temps, le platine intervient pour l'oxydation des NO_x en NO₂ (**Eq. 7**). Ce NO₂ est ensuite stocké sous la forme de nitrates d'alcalins et d'alcalino-terreux (avec le barym par exemple, sous la forme Ba(NO₃)₂ (**Eq. 8**). Le baryum, le strontium et le magnésium sont les éléments les plus cités dans les formulations. Des terres rares comme le lanthane et le cérium peuvent également être utilisées. Dans un second temps, les nitrates sont désorbés et réduits, grâce au platine ou au rhodium, pour former N₂ (**Eq. 9**).



Par ailleurs, une oxydation de CO et HC peut également avoir lieu.

Pour un fonctionnement correct et efficace, les réactions chimiques dans le catalyseur doivent se produire à des températures au-dessus de 400 °C (CARMA, 1999 ; Amossé et Delbos, 2002). Il faut donc un trajet de 10 à 15 km environ pour que le moteur du véhicule atteigne cette température. Ainsi, les émissions de gaz polluants sont plus importantes au démarrage à froid, lors des premiers kilomètres plus particulièrement en ville. En général, la durée de vie moyenne d'un catalyseur se situe entre 120 000 et 150 000 km.

I.2. Les éléments du groupe du platine

Le platine, le palladium et le rhodium utilisés pour la construction des convertisseurs catalytiques font partie des éléments du groupe du platine (EGP) avec l'iridium, l'osmium et le ruthénium. Ce groupe est aussi couramment appelé platinoïdes. Ces six éléments sont des métaux de transition du groupe VIII des lignes 5 et 6 du tableau périodique.

A l'état pur, ce sont des métaux de couleur gris-acier à gris argenté. Leurs principales propriétés physico-chimiques sont résumées **Tableau 3**. Ils sont résistants à l'oxydation et à la corrosion à toute température. Ils possèdent des propriétés catalytiques.

Tableau 3 : Principales caractéristiques physico-chimiques de Pt, Pd et Rh

Symbole	Pt	Pd	Rh
Numéro atomique	78	46	45
Masse molaire g.mol ⁻¹	195,08	106,42	102,91
Température de fusion °C	1768,3	1554,9	1964,0
Température d'ébullition °C	3825	2963	3695
Densité	21,46	12,02	12,41
État(s) d'oxydation	0, 2, 4	0, 1, 2, 4, 6	0, 2, 3, 4

Le platine, le palladium et le rhodium ont une grande importance économique et industrielle. En effet, la production de ces EGP a fortement augmenté depuis les années 1970, afin de répondre à la demande croissante dans divers domaines d'application tels que, la bijouterie, la dentisterie, l'électronique, l'industrie et notamment l'industrie automobile pour la construction des convertisseurs catalytiques (Rauch et Morrison, 2008). Les études récentes montrent qu'aujourd'hui les catalyseurs automobiles sont devenus le consommateur principal de Pt, Pd et Rh, en utilisant annuellement environ 56% de ceux-ci au niveau mondial (Kendall et Matthey, 2006 ; Labbé et Dupuy, 2014 ; GFMS, 2017) (**Tableau 4**). Au niveau mondial, 81% de Pt utilisé pour les pots catalytiques en 2012 l'étaient pour les véhicules diesel, et 19% pour les véhicules à essence (Labbé et Dupuy, 2014).

Tableau 4 : Différents domaines d'applications mondiales des EGP en 2017 en % tonnes (GFMS, 2017)

Domaine	Pt	Pd	Rh
Catalyse automobile	41,6	77,7	80,3
Bijouterie	28,2	2,8	-
Chimie	7,3	5,0	7,0
Verre	4,3	-	10,6
Electronique	2,5	8,8	0,3
Pétrole	2,2	-	-
Dentaire	-	4,0	-
Autres industries	10,0	1,2	-
Investissements	3,9	0,5	-

Ils sont considérés comme des métaux précieux, avec l'or et l'argent. Leur prix est élevé : 898 US\$/oz pour Pt (35531€/kg), 670 US\$/oz pour Pd et 1025 US\$/oz pour Rh (GFMS, 2017), sur la fin de l'année 2017. Pt et Pd ont une production significative de 180 à 200 t.an⁻¹ (production primaire), suivis par Rh avec environ 25 t.an⁻¹ (production primaire) (Labbé et Dupuy, 2014).

Accroître l'utilisation des EGP dans une large gamme d'applications, notamment pour la fabrication des catalyseurs automobiles, entraîne maintenant des rejets des EGP dans l'environnement au point que les flux anthropogéniques des EGP dépassent leurs flux naturels à la surface de la Terre (Klee et Graedel, 2004 ; Sen et Peucker-Ehrenbrink, 2012).

I.2.1. Origine naturelle

Les EGP sont considérés comme des éléments rares. Les estimations de leurs abondances sont de l'ordre de 1 à 10 ng.g⁻¹ et de 0,1 à 3 ng.g⁻¹ pour les plus abondants d'entre eux, à savoir Pt et Pd respectivement, et de 0,06 à 1 ng.g⁻¹ pour Rh (Hartley, 1991 ; Wedepohl, 1995 ; Eschnauer, 2000 ; Rao et Reddi, 2000 ; Labbé et Dupuy, 2014). Cela représente en général moins de 0,01% de la masse globale de la terre (Rauch et Morrison, 2008). Les EGP sont rarement retrouvés sous une forme métallique native. Ils sont présents principalement dans des roches ignées mafiques ou ultramafiques telles que péridotite, pyroxénite, dunite. Dans les roches sédimentaires, ils sont associés au quartz, au cuivre, au nickel. Dans les dépôts alluvionnaires, ils sont associés avec la chromite, la magnétite. Ils peuvent être sous forme d'alliages, notamment avec le fer et le cuivre (isoferroplatinum, Pt₃Fe ; tulameenite, Pt₂CuFe) (Bowles, 2013).

Les plus grands sites miniers pour l'extraction des EGP se trouvent au niveau de roches ignées, sous la forme de dépôts de sulphures de Ni-Cu-EGP ou de dépôts riches en cuivre (Dahlheimer et al., 2007 ; Bowles, 2013). Ils se trouvent en Afrique du sud et en Russie. Il s'agit, respectivement du Bushveld Igneous Complex (BIC) et du Norilsk/Talnakh Complex. Ils fournissent à eux seuls 82 % de la production globale. Les 18 % restant sont fournis par le Canada, les USA et le Zimbabwe (Rauch et Fatoki, 2015). Une production de métaux en Europe du Nord a aussi été rapportée en Finlande. La teneur en platinoïdes des minerais est comprise entre 3 et 14 g.t⁻¹. Pour récupérer une once (31,1035 g) de platinoïdes, il faut extraire de 8 à 16 t

de minerai (Société Chimique de France, 2018). La production annuelle des EGP s'élève à plusieurs centaines de tonnes en 2017 (**Tableau 5**).

Tableau 5 : La production minière des EPG (tonnes) en 2017 (GFMS, 2017)

Elément	Monde	Union européenne (Finlande)
Pt	184 195	1 433
Pd	209 669	1 046
Rh	23 172	-

I.2.2. Sources anthropiques

I.2.2.1. Émissions des EGP issus de l'exploitation minière

L'apparition de concentrations élevées en EGP près des sites d'exploitation minière suscite des inquiétudes quant aux impacts environnementaux et quant à l'exposition de la population locale. La perte des EGP lors de la production peut représenter jusqu'à 5% de l'approvisionnement mondial (Rauch et Fatoki, 2015) ; ces émissions des EGP contribuent au cycle biogéochimique global de ces éléments. Quelques études ont été réalisées afin d'évaluer ces émissions. Niskavaara et al. (2004) ont montré que les fonderies de nickel dans la Péninsule de Kola au Nord-Ouest de la Russie sont une source régionale importante de Pt et de Pd présents dans des échantillons de mousses et dans les horizons supérieures organiques du sol. Des valeurs médianes, de 0,72 et 0,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans l'horizon C et de 0,91 et 2,04 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans l'horizon B ont été retrouvées respectivement pour Pd et Pt. De même, des valeurs médianes de 0,20, et 0,4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans l'horizon O et de 0,35 et 0,10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les mousses, ont été retrouvées pour Pd et Pt.

Rauch et Fatoki, (2013) ont étudié les teneurs en platine dans les sols et la végétation à proximité de mines du Bushveld Igneous Complex. Les teneurs observées évoluent de $9,9 \pm 0,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à proximité d'un puits à $653 \pm 40 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à proximité d'une fonderie ; la teneur de référence étant de $2,7 \pm 0,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Ils montrent ainsi, la contribution des fonderies dans les émissions issues des sites miniers, notamment par des particules très fines. Les teneurs observées pour des villes situées à 1 et 3 km d'un site d'exploitation sont $85 \pm 33 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Ces valeurs sont 20 à 50 fois plus élevées que les valeurs de référence des sols de la région. Des teneurs élevées en platine ont été également relevées dans la végétation. Elles sont de $256 \pm 122 \mu\text{g.kg}^{-1}$, à

proximité d'une fonderie et de $64 \pm 43 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et $43 \pm 20 \mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivement, dans les villes situées à 1 et 3 km du site d'exploitation mentionné ci-dessus. Les valeurs de référence dans la végétation sont de l'ordre de $0,6 \pm 0,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Ces teneurs sont dues à une absorption du platine biodisponible du sol par les plantes mais aussi aux dépôts atmosphériques.

Dans l'étude de Prichard et al. (2008), des concentrations allant jusqu'à 221 ng.g^{-1} pour Pt, 228 ng.g^{-1} pour Pd et 8 ng.g^{-1} pour Rh ont été retrouvées dans des sédiments au niveau d'une zone de drainage minier acide à Sheffield en Angleterre. En amont de ce site, les teneurs sont de 18 ng.g^{-1} pour Pt, 25 ng.g^{-1} pour Pd et $< \text{LQ}$ pour Rh, tandis qu'à l'aval elles sont de 9 ng.g^{-1} pour Pt, 8 ng.g^{-1} pour Pd et $< \text{LQ}$ pour Rh.

Ce type d'émission peut se disperser à une échelle régionale et impacter des villes situées à plusieurs centaines de kilomètres en fonction des vents dominants. A une échelle plus globale, des travaux sur les trajectoires dans l'atmosphère ont montré que les EGP dans le centre du Groenland et dans les Pyrénées françaises proviennent partiellement de zones minières russes (Rauch et al., 2005 ; Moldovan et al., 2007).

I.2.2.2. Émissions des EGP issus des centres médicaux

Des médicaments contenant du platine, sous la forme cisplatine (cis-diaminedichloroplatine (II)) et carboplatine (diamine [1,1 cyclobutanedicarboxylato] platinum(II)) platine (II), sont utilisés dans le traitement de plusieurs formes de cancer (Kümmerer et al., 1999 ; Melber et al., 2002 ; Rauch et Morrison, 2008 ; Puls et al., 2012). Le platine est excrété par les patients après l'administration de ces médicaments et est retrouvé dans les effluents hospitaliers à des concentrations comprises entre 10 ng.L^{-1} et $3,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Dans les eaux résiduaires urbaines, ces concentrations sont diluées et sont inférieures à 10 ng.L^{-1} (Kümmerer et al., 1999). D'après Kümmerer et al. (1999), les rejets hospitaliers sont sous forme de composés solubles incluant les médicaments administrés et leurs dérivés. Ces rejets sont donc une source soluble de Pt dans le milieu aquatique (Rauch et Morrison, 2008).

I.2.2.3. Émissions des EGP issus de l'industrie

Les émissions des EGP dans l'environnement par l'industrie sont très peu étudiées. Des quantités importantes de Pt sont émises lors de l'oxydation de l'ammoniac pour la production d'acide nitrique, où Pt fonctionne comme un catalyseur (Platinum, W.H.O., 1991). Ce platine se

retrouve dans l'acide nitrique produit, sous forme dissoute ou en suspension sous forme colloïdale, et peut ainsi être introduit dans l'environnement si l'acide nitrique est utilisé pour la production d'engrais (Platinum, W.H.O., 1991). Les eaux usées d'une usine de microélectronique en Allemagne, contiennent 11 à 33 ng Pt.L⁻¹ (Laschka et Nachtwey, 2000 vu dans Zereini et Wiseman, 2015). Des concentrations élevées en EGP (7 à 391 µg Pt.kg⁻¹, 2 à 85 µg Pd. kg⁻¹ et 5 à 55 µg Rh.kg⁻¹) ont été trouvées dans le sol au voisinage d'une usine de transformation des EGP en Allemagne (Zereini et al., 1998). Les concentrations élevées des EGP dans un site industriel avec un trafic relativement faible dans la ville de Mexico ont été attribuées aux émissions industrielles des EGP (Rauch et al., 2006).

I.2.2.4. Émissions des EGP issus des convertisseurs catalytiques

Les températures élevées, le stress chimique et les vibrations violentes supportés par le pot catalytique pendant le fonctionnement du moteur entraînent l'abrasion et l'usure des parois du catalyseur, induisant le rejet de particules d'EGP dans l'atmosphère via les émissions d'échappement du véhicule (Palacios et al., 2000a ; Zereini et al., 2000 ; Moldovan et al., 2002). L'émission des EGP dépend de plusieurs facteurs comme : le type et les conditions de fonctionnement du moteur, l'âge et le type de catalyseurs, la teneur initiale en EGP, la vitesse du véhicule, le statut du véhicule, les conditions de conduite (les conditions météorologiques par exemple), le type de carburant, etc. (Ravindra et al., 2004 ; Moldovan et al., 2006). De plus, l'émission des EGP peut être intensifiée par des conditions opérationnelles défavorables comme des allumages ratés ou des chauffages excessifs, qui peuvent détruire le convertisseur. Les catalyseurs contiennent des impuretés (Os, Ir et Ru) et ces métaux sont émis dans l'environnement à côté de Pt, Pd et Rh (Rauch et al., 2004 ; Fritsche et Meisel, 2004 ; Poirier et Gariépy, 2005 ; Rauch et Morrison, 2008). Les émissions des EGP ont augmenté significativement avec la deuxième génération de convertisseurs catalytiques à trois voies introduits en 1979 (Heck et al., 2009).

Les facteurs d'émissions des EGP issus des catalyseurs peuvent être évalués par des mesures directes et indirectes (**Tableau 6**). Plusieurs études mettent en doute la validité des déterminations indirectes de ces émissions. Cette détermination est basée sur des modèles combinant des concentrations anthropiques dans l'environnement avec des statistiques de trafic (Whiteley et Murray, 2003 ; Tsogas et al., 2009). Par ailleurs, les partisans de la mesure indirecte

déclarent que ces évaluations plus élevées avec cette méthode sont en accord avec les conditions rencontrées dans la réalité ; par exemple, des problèmes d'allumage moteur, qui ne sont pas pris en considération dans des essais sur le banc à rouleaux lors de mesures directes (Helmers, 1997).

Dans Artelt et al. (1999a), un taux d'émission de 9 à 124 ng.km⁻¹ de Pt a été trouvé dans des conditions normales de conduite, en laboratoire. Des émissions de 80 à 110 ng Pt.m⁻³ ont été mesurées à l'aide de tests directs en laboratoire par Inacker et Malessa (1997). Un facteur d'émission de 0,5 - 0,8 µg.km⁻¹ a été trouvé pour les EGP par mesures indirectes dans l'étude de Helmers (1997). Barbante et al. (2001) ont estimé une émission mondiale de 0,5 - 1,4 tonnes de Pt par an issu des catalyseurs, en supposant que 500 millions de véhicules sont équipés de catalyseurs, et que le kilométrage annuel moyen est 15000 km par véhicule. Avec la même hypothèse appliquée dans l'étude de Barbante et al. (2001), soit 500 millions de véhicules, un kilométrage annuel moyen de 15000 km par véhicule, et un taux d'émission moyen de 0,5 - 0,8 µg.km⁻¹ d'EGP annoncé par Helmers (1997), une émission globale des EGP de 0,8 - 6 tonnes de Pt par an peut être estimée.

Dans une étude comparative des catalyseurs des moteurs essence et diesel pendant leur durée de vie utile (0 à 80 000 km), Moldovan et al. (2002) ont observé une émission non-homogène, sans tendance particulière, des EGP pour les catalyseurs neufs. Les émissions échantillonnées entre 30 000 et 80000 km ont présenté des rejets d'EGP plus homogènes, avec une diminution des émissions avec l'âge. Artlet et al. (1999a) ont aussi étudié l'émission particulière de Pt provenant des catalyseurs à trois voies. Les émissions moyennes des catalyseurs récents (12 - 90 ng.km⁻¹) et des catalyseurs usagés (9 - 26 ng.km⁻¹) installés sur un moteur à essence de puissance moyenne (1,8 L) ont démontré une tendance à la réduction des émissions avec l'âge.

Selon Ek et al (2004), le facteur d'émission des EGP pour les vieux catalyseurs essence est de 6 à 8 ng.km⁻¹ pour Pt, de 12 à 16 ng.km⁻¹ pour Pd, et de 4 à 12 ng.km⁻¹ pour Rh.

Les taux d'émissions moyens de Pt, de Pd et de Rh des convertisseurs catalytiques neufs à trois voies, sont respectivement de 110, 250 et 50 ng.km⁻¹, selon Palacios et al. (2000a). Après 30 000 km de conduite, ces taux d'émission baissent et sont respectivement de 6 à 8 ng.km⁻¹ pour Pt, de 12 à 16 ng.km⁻¹ pour Pd et de 3 à 12 ng.km⁻¹ pour Rh (Palacios et al., 2000a). Le taux

d'émission de Pt des convertisseurs catalytiques diesel neufs varie de 400 à 800 ng.km⁻¹ et puis varie de 108 à 150 ng.km⁻¹ après 30 000 km de conduite (Palacios et al., 2000a).

Les catalyseurs neufs émettent plus d'EGP. Ces émissions sont moins importantes en conduisant à une vitesse constante (Artelt et al., 1999a ; Moldovan et al., 1999 ; Palacios et al., 2000a ; Moldovan et al., 2002). Des facteurs d'émission plus élevés sont déterminés lorsque la vitesse de la voiture augmente, atteignant une valeur moyenne de 90 ng.km⁻¹ de Pt à 130 km.h⁻¹ (Wang et al., 2012).

La distribution de la granulométrie des particules émises du pot d'échappement dans les tests menés par Artelt et al. (1999a) a révélé que la classe granulométrique supérieure à 10,2 µm était la fraction dominante (66% en moyenne), et la fraction inférieure à 3,14 µm représentait entre 11 % et 36 %.

Tableau 6 : Les facteurs d'émissions des EGP (ng.km⁻¹) par des mesures directes et indirectes

Méthode	Cycle de conduite	Pt	Pd	Rh	Réf.
Prélèvement de gaz d'échappement, catalyseur à trois voies	Isokinetic US75 à 60, 100 et 140 km.h ⁻¹	3,3 - 39 (ng.m ⁻³)	-	-	1
Prélèvement de gaz d'échappement, catalyseur (diesel)	vitesse de 140 km.h ⁻¹ de manière isocinétique	120 (ng.m ⁻³)	0.3 (ng.m ⁻³)	20 (ng.m ⁻³)	2
Estimation du dépôt obtenue par le test sur un banc à rouleaux et les investigations sur le sol et l'herbe	-	500 - 800	-	-	3
Mesure directe sur un banc à rouleaux, catalyseur neuf Pt-Pd-Rh (diesel) (portée moyenne)	Cycle urbain US72 isocinétique et semi-isocinétique (90 km.h ⁻¹ au max) US72-EUDC* cycle de conduite extra-urbain (120 km.h ⁻¹ au max)	12 - 90	-	-	4
Mesure directe sur un banc à rouleaux, catalyseur âgé moteur à essence (portée moyenne)		9 - 26	-	-	
Prélèvement direct de gaz d'échappement, deux catalyseurs neufs Pt/Pd/Rh et Pd/Rh moteur à essence	Cycle d'essais EUDC 91441	27 - 313	18,5 - 108	8,6 - 60	5
Prélèvement direct de gaz d'échappement (catalyseur diesel Pt)		47 - 170	3,7 - 6	8,2 - 24,4	
Prélèvement direct de gaz d'échappement, catalyseur essence à trois voies âgé de 30 000 km		6 - 8	12 - 16	3 - 12	
Prélèvement direct de gaz d'échappement - catalyseur essence à trois voies	EUDC 91441	10	14	2,6	6
Prélèvement direct de gaz d'échappement (catalyseur diesel Pt)		223	76	34	

Tableau 6 : suite

Méthode	Cycle de conduite	Pt	Pd	Rh	Réf.
Prélèvement de gaz d'échappement, Catalyseur neuf, Pt-Pd-Rh (essence)	EUDC 91441	33,2 - 313,4 (111,5)	22 - 108 (54,2)	10,3 - 253 (76,9)	7
Catalyseur neuf Pt (diesel)		30,8 - 406,6 (133)	4,2 - 84,4 (28,1)	6,6 - 75,4 (27,6)	
Catalyseur neuf (0 Km) catalyseurs âgés (30 000-80 000 km) Pt-Pd-Rh (essence)		2 - 22,1 (8,3)	1,4 - 19 (7,6)	0,6 - 11,1 (2,5)	
Catalyseur agé de Pt (diesel)		22,5 - 525,1 (148,3)	4 - 110,4 (33,8)	1,2 - 114,5 (24)	
Prélèvement de gaz d'échappement, catalyseur à trois voies (diesel)	EUDC 91441	100	250	50	8
Catalyseur essence a trois voix agé de 30 000 km		6 - 8	12 - 16	3 - 12	
Catalyseur diesel (Pt) neuf		400 - 800	-	-	
Catalyseur diesel (Pt) agé de 30 000 km		108 - 150	-	-	
Prélèvement de gaz d'échappement de 20 voitures différentes	-	3,1 - 12,6 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2,3 - 5,4 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,81 - 1,03 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	9

*EUDC : Extra Urban Driving Cycle

1 : König et al., 1992

2 : Lüdke et Hoffmann., 1996

3 : Helmers, 1997

4 : Artelt et al., 1999a

5 : Moldovan et al., 1999

6 : Rauch et al., 2002

7 : Moldovan et al., 2002

8 : Palacios et al., 2000a

9 : Goncalves et al., 2008

I.3. Les récepteurs environnementaux des EGP

Des rapports établis entre les EGP dans l'environnement montrent une cohérence avec ceux établis dans les catalyseurs, et suggèrent que l'augmentation de Pt, Pd et Rh dans l'environnement est en grande partie attribuée aux pots catalytiques des véhicules (Spada et al., 2012). Ces rejets des EGP se déposent sur les routes et les milieux proches des axes routiers, où ils peuvent être lessivés par la pluie (Zereini et al., 1997 ; Schäfer et Puchelt, 1998 ; Zereini et al., 2012). En milieu urbain, ils peuvent être collectés par les réseaux d'eaux pluviales et rejoindre les centres de gestion des eaux pluviales puis le milieu naturel, les ruisseaux ou les lacs urbains (Hodge et Stallard, 1986 ; Amossé et Delbos, 2002). De plus, ils peuvent être distribués dans des régions éloignées (Barbante et al., 2001). Plusieurs études ont trouvé des concentrations élevées aussi bien en Pd qu'en Pt et Rh dans les différents compartiments environnementaux (Rauch et al., 2001). La distribution des EGP dans l'environnement après leur émission par le gaz d'échappement est présentée **Figure 3**.

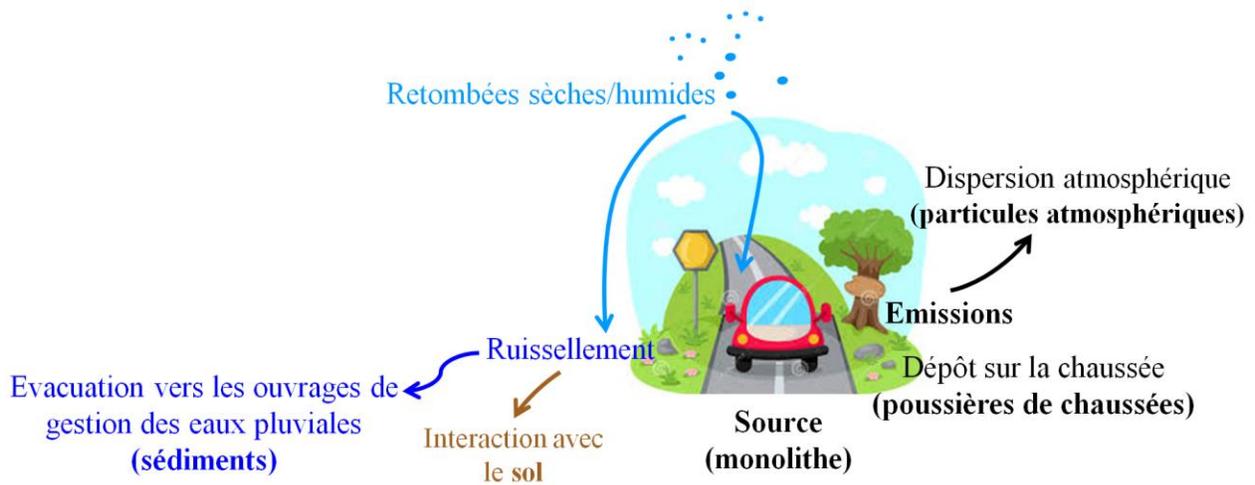


Figure 3 : Schéma de l'émission des EGP à l'échappement et distribution dans les récepteurs environnementaux

I.3.1. Les particules atmosphériques

Les particules atmosphériques sont les premiers récepteurs des EGP après le rejet dans l'environnement via les gaz d'échappement. Le niveau d'abondance des EGP dans les particules atmosphériques dans les villes est variable et reflète principalement le temps d'utilisation des véhicules équipés de pots catalytiques et la densité de véhicules. Plusieurs études ont rapporté des niveaux élevés d'EGP dans les particules atmosphériques alors que les valeurs de bruit de fond restent basses ou non quantifiables. Des concentrations plus importantes des EGP sur les zones ayant un trafic routier plus élevé sont observées (**Tableau 7**).

Différents appareils sont utilisés pour ces prélèvements : des partisols à débit bas, moyen et haut, des impacteurs en cascade, des préleveurs à face ouvertes, des échantillonneurs LIS-P, etc. Les particules atmosphériques sont récupérées sur différents type de filtres : fibre en quartz, fibre de verre, polycarbonate, ester de cellulose, nitrate de cellulose, acétate de cellulose, polytetrafluoroethylene (PTFE) et papier.

Plusieurs études ont mis en évidence une augmentation des concentrations en EGP, au cours des 25 dernières années, dans les particules atmosphériques. Zereini et al. (2001) ont observé que les concentrations de Pt et de Rh étaient multipliées respectivement par 46 et 27 dans les PM (particulate matter en anglais, matière particulaire sans coupure) en bordure d'une route à trafic dense à Frankfort en Allemagne, entre 1988 et 1998. De même, Schierl (2000) a observé une augmentation de la concentration de Pt dans les PM₁₀ en comparant les années 1993 et 1994 et les années 1995 et 1996 à Munich en Allemagne.

La répartition des EGP en fonction de la taille des particules est variable et pas clairement établie. Certaines études ont présenté une accumulation plutôt dans les fractions grossières tandis que d'autres ont identifié une accumulation dans les fractions fines.

Moldovan et al. (1999) et Palacios et al. (2000a) ont rapporté que les EGP émis à l'échappement sont surtout dans la fraction grossière des aérosols. Plusieurs études (Gómez et al., 2002 ; Limbeck et al., 2007 ; Zereini et al., 2012) ont observé que les EGP sont associés à des particules d'une large gamme de diamètres, avec des concentrations plus élevées dans les aérosols grossiers que dans les fractions plus fines (de PM₁₀ vers PM₁).

En étudiant la distribution de taille avec un impacteur en cascade (8 étages de 10 à < 0,43 μm), Zereini et al. (2001) ont indiqué qu'approximativement 75 % de Pt et 95 % de Rh sont associés avec les particules > 2 μm); avec des concentrations plus élevées de Pt et de Rh dans les particules comprises entre 4,7 et 5,8 μm .

Kanitsar et al. (2003) ont échantillonné des aérosols à Vienne en Autriche avec un échantillonneur à face ouverte (< 30 μm) et un impacteur en cascade à 6 étages (0,1 - 0,22 μm , 0,22 - 0,46 μm , 0,46 - 1 μm , 1 - 2,15 μm , 2,15 - 4,64 μm et 4,64 - 10 μm). Ils ont rapporté que les EGP présentent une distribution identique et sont présents majoritairement dans la fraction 1 - 2,15 μm . En général, une moyenne hebdomadaire de $4,3 \pm 1,7 \text{ pg.m}^{-3}$ pour Pt, $2,6 \pm 0,6 \text{ pg.m}^{-3}$ pour Pd et $0,4 \pm 0,1 \text{ pg.m}^{-3}$ pour Rh a été trouvée en sommant les 6 coupures de l'impacteur contre $38,1 \pm 6,3 \text{ pg.m}^{-3}$, $14,4 \pm 3,1 \text{ pg.m}^{-3}$ et $6,6 \pm 2,4 \text{ pg.m}^{-3}$ avec l'échantillonneur à face ouverte.

En revanche, Rauch et Morrison (2008) ont rapporté la présence des EGP à la fois dans les particules fines et dans les particules grossières (> 1 μm), dans les gaz d'échappement d'automobile et dans l'environnement urbain. De même, Limbeck et al. (2007) ont trouvé une accumulation de Pt et Pd dans les fractions grossières avec toutefois 12 % et 22 %, respectivement de Pt et de Pd dans la fraction inhalable ($\text{PM}_{2,5}$). A l'opposé, Palacios et al. (2000b) tout comme Gómez et al. (2001, 2002) ont rapporté une accumulation de Pt dans les fractions < 0,39 μm . Rinkovec et al. (2018) ont trouvé que 66 % de Rh, 38 % de Pd et 32 % de Pt de la fraction PM_{10} , sont contenus dans la fraction $\text{PM}_{2,5}$.

Tableau 7 : Concentrations des EGP (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) dans les particules atmosphériques selon la littérature

Lieu, date et mode d'échantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Tsukuba, Japon, 1983 - 1988, PM dans un Institut	0,01 - 0,18 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	-	-	1
Munich, 1993 - 1994, PM, en différentes trafic	< LQ - 43 (7,3 \pm 6,5)	-	-	2
Munich, Allemagne, 1993 - 1994, PM ₁₀	7,3 \pm 6,5	-	-	3
1995 - 1996, PM ₁₀	22 \pm 14 (max 62)	-	-	
Rome, Italie, 1991 - 1999, PM ₁₀ , à trafic élevé	6,4 - 25 (8 \pm 39)	37 - 70 (21 \pm 86)	1,8 - 4,1 (2 \pm 6)	4
Berlin, Allemagne, 1997, PM, zone péri-urbaine	-	0,2 - 14,6	-	5
Francfort, Offenbach, Allemagne 1988 - 1998, PM, 100 m loin de la route	0,9 - 246 (147)	-	< 0,2 - 15	6
Göteborg, Suède, 1999, PM ₁₀ à trafic élevé	7,6 - 19,2 (14 \pm 4)	1,3 - 9,7 (5 \pm 3)	1,3 - 4,3 (3 \pm 1)	7
PM _{2,5} à trafic élevé	3,9 - 7,2 (5,4 \pm 1)	0,7 - 2,2 (1,5 \pm 0,5)	1 - 2,7 (1,6 \pm 0,6)	
PM ₁₀ à trafic faible	0,9 - 3 (2,1 \pm 0,8)	< 0,6 - 4,4 (1,8 \pm 1,6)	0,3 - 1,2 (0,6 \pm 0,3)	
PM _{2,5} à trafic faible	1,4 - 6,3 (2,7 \pm 1,7)	0,7 - 2,5 (1,4 \pm 0,8)	0,3 - 0,6 (0,5 \pm 0,1)	
Madrid, Espagne, 1998 - 1999, PM ₁₀ à trafic 75 000 - 100 000 veh.j ⁻¹	< 0,1 - 57 (12,8)	-	< 0,2 - 12,2 (3,3)	8
1998 - 2000, Madrid, Göteborg, Sheffield, Munich, Londres, Rome, PM ₁₀ et PM _{2,5} en bord de route	3,9 - 15,6	4,1 - 51,4	0,3 - 4,2	9
Vienne, Autriche, 2002, PM ₁₀ , trafic dense	4,3 \pm 1,7	2,6 \pm 0,6	0,4 \pm 0,1	10
PM ₃₀ (<30 μm), trafic dense	38,1 \pm 6,3	14,4 \pm 3,1	6,6 \pm 2,4	

Tableau 7 : suite

Lieu, date et mode d'échantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Francfort, Allemagne, 2001 - 2002, PM ₂₂ à trafic élevé	23 (2,4 - 55,4)	14,7 (< 0,6 - 44,3)	3,9 (< 0,5 - 11,6)	11
PM ₁₀ µm à trafic élevé	15,7 (8,7 - 28,4)	25,1 (9,4 - 29,3)	2,9 (1,8 - 4,5)	
PM ₂₂ à trafic faible	6,0 (1,3 - 17,2)	6,0 (< 0,6 - 38,9)	0,9 (< 0,5 - 2,2)	
PM ₁₀ µm à trafic faible	6,2 (4,1 - 9,5)	8,9 (5,1 - 15,6)	0,7 (0,7 - 1,1)	
PM ₂₂ non-urbaine	5,1 (0,4 - 26,6)	2,8 (< 0,5 - 11,2)	0,5 (< 0,1 - 2,8)	
PM ₁₀ non-urbaine	5,2 (3,0 - 7,9)	7,8 (4,7 - 11,7)	0,8 (0,3 - 1,5)	
Hong Kong, PM, 40 000 véh.j ⁻¹	24,1 (14 - 38)	-	-	12
suburbain (sur le toit), PM	8,8 (6 - 12)	-	-	
Francfort, Allemagne, 2001 - 2002, trafic fort (32 500 veh.j ⁻¹), PM ₂₂	2 - 55 (23)	< 0,1 - 44 (15)	< 0,1 - 12 (4)	13
Rue latérale (500 - 1000 véh.j ⁻¹), PM ₂₂	1 - 17 (6)	< 1 - 39 (6)	< 1 - 2 (1)	
Fond urbain, PM ₂₂	1 - 27 (5)	< 1 - 11 (3)	< 1 - 3 (1)	
Boston, 2002 - 2003, PM ₁₀ , 10 000 - 20 000 véh.j ⁻¹	6,7 ± 4,8	7,5 ± 5	1,1 ± 0,9	14
Tokyo, PM ₇	2,1	0,79	0,47	
Buenos Aires, Argentine, 2001, PM ₁₀ , 1 500 000 veh.j ⁻¹	2,3 - 47,7 (12,9 ± 7)	-	0,3 - 17 (3,9 ± 2,8)	15
Merced (centre-ville), Mexique, 1991, PM ₁₀	< 1,7	2,7 (4)	1,2 ± 0,9	16
Merced (centre-ville), 1993, PM ₁₀	18 ± 9	22 ± 8	18 ± 13	
Merced (centre-ville), 2003, PM ₁₀	9,6 ± 1,8	10,2 ± 1,8	2,8 ± 0,6	
Mexico City, 2003, trafics variés, PM ₁₀	9,3 ± 1,9	11 ± 4	3,2 ± 2,2	

Tableau 7 : suite

Lieu, date et mode d'échantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Vienne, Autriche, 2005, moyenne dedans/hors tunnel, 30 000 - 50 000 veh.j ⁻¹ , PM, PM ₁₀ et PM _{2,5}	3,6 ± 1,4	8,9 ± 5,1	-	17
Braunschweig, Allemagne, 1998 - 1999, PM	6	33,9	1,2	18
2005, PM	37,8	10	159	
Shanghai, Chine, 2003 - 2005, trafic élevé, PM ₁₀	1,7 ± 1 (0,4 - 4,6)	-	-	19
Valeur de fond, PM ₁₀	0,54 ± 0,03			
Pékin, Chine, 2007, 3 millions véh/2007, PM	6,2 - 24,3 (21,8)	-	1,2 - 8,6 (7,4)	20
Guangzhou (1,83 million véh en 2007), PM	7,7 - 12,2 (10,9)	-	2,2 - 5,2 (4,7)	
Vienne, 2009-2011, PM en bord de la route	8 - 27 (15,6 ± 5,8)	5 - 29,1 (13,9 ± 6,9)	-	21
PM ₁₀ en bord de la route	5 - 19 (9,9 ± 4,1)	4,3 - 21,6 (10,6 ± 4,5)	-	
PM _{2,5}	< LOQ - 5 (2 ± 1)	< LOQ - 10 (5 ± 2)	-	
Francfort, Allemagne, 2008 - 2009, PM ₁₀ à trafic élevé (32 500 véh.j ⁻¹)	12,4 (1,2 - 80,9)	43,9 (1,2 - 683)	3,2 (1 - 21)	22
PM _{2,5} (2009 - 2010)	9,4 (2,6 - 23,6)	16,1 (5,4 - 27,4)	1,8 (0,7 - 4,2)	
PM ₁	3,2 (0,9 - 10,5)	8,4 (2,6 - 31,4)	0,6 (0,2 - 1,9)	
Deuselbach et Neuglobsow, Rural PM ₁₀	0,1 - 37,5	0,1 - 13,3	0,1 - 31,6	

1 : Mukai et al., 1990

2 : Schierl et Fruhmann, 1996

3 : Schierl, 2000

4 : Petrucci et al., 2000

5 : Tilch et al., 2000

6 : Zereini et al., 2001

7 : Rauch et al., 2001

8 : Gómez et al., 2001

9 : Gómez et al., 2002

10 : Kanitsar et al., 2003

11 : Zereini et al., 2004

12 : Kan et Tanner, 2005

13 : Zereini et al., 2005

14 : Rauch et al., 2005

15 : Bocca et al., 2006

16 : Rauch et al., 2006

17 : Limbeck et al., 2007

18 : Wichmann et al., 2007

19 : Yang et al., 2008

20 : Pan et al., 2009

21 : Puls et al., 2012

22 : Zereini et al., 2012

I.3.2. Les eaux de ruissellement et les sédiments d'ouvrages de gestion des eaux pluviales

Les contaminants provenant des véhicules sont déposés dans le champ proche de la route et peuvent être collectés par les eaux de ruissellement qui s'écoulent dans les réseaux d'eaux pluviales ou directement dans les eaux de surface (**Tableau 8**). Les sédiments de différentes natures et origines en milieu urbain sont significativement enrichis en EGP (**Tableau 9**). Avant 1940, les concentrations en EGP dans les sédiments étaient de 0,2 à 4,7 ng.g⁻¹. Elles ont régulièrement augmenté de 3 à 14 ng.g⁻¹ (Rauch et Hemond, 2003 ; Haus et al., 2007 ; Jackson et al., 2007). Dans les sédiments de Boston Harbor, Pt et Pd ont été multipliés par 50 entre 1978 et 1996 (Tuit et al., 2000). Zhong et al. (2012) ont reporté que des concentrations de Pt et de Pd dans les sédiments de surface sont deux fois plus élevées que les concentrations en profondeur dans la rivière des Perles dans le sud de Chine.

Tableau 8 : Concentrations des EGP (en ng.L⁻¹) dans les échantillons d'eau selon la littérature

Lieu, date	Echantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Québec, Canada, 1988	Eaux du Lac Sheen et du Lac Long	< 25 - 75	118 - 267	-	1
	Eaux souterraines	< 25 - 200	205 - 412	-	
Allemagne et Angleterre	Eaux souterraines	3 - 38	-	-	2
	Eau de pluie	1,4 - 74,5	-	-	
	Eau de rivière	0,22 - 0,64	-	-	
Suède, 1999	Eau de pluie	22	< 1	< 1	3
Yilgarn, Australie, 2011	Eaux souterraines	10 - 91	-	-	4
Salween, Mekong, Chiang Jian, Hong, Huang He, Duman, Mt. Baekdu, Amur, Lena, Yana, Indgirka, Kolyma, 1992-2006	Eau de rivière et de lac	0,07	0,02 - 1,1	200	5
Catania et Syracuse, Italie, 2012	Eau de la rivière à Catania (trafic dense), eau à 0,5 m de la berge à Syracuse (trafic dense) et à des profondeurs de 10 à 30 cm.	0,15 - 0,32	8,95 - 10,7	0,09 - 0,11	6

1 : Wood et Vlassopoulos, 1990

3 : Eriksson, 2001

5 : Soyol-Erdene et Huh, 2012

2 : Laschka et Nachtwey, 1993 (vu dans Ravindra, 2004)

4 : Gray et al., 2011

6 : Bonanno et Pavone, 2015

Tableau 9 : Teneurs des EGP (en ng.g⁻¹) dans les sédiments selon la littérature

Lieu, date	Echantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Québec, Canada, 1988	Sédiments du lac Sheen	< 4 - 220	< 2 - 8	-	1
Suède, 1992	Sédiments d'avaloir	< 0,5 - 15	-	-	2
Port de Boston, USA (portée moyenne), 1987, 1993, 1996	Sédiments de lac et de port	4,2 - 5	5,3 - 10	-	3
	Boue d'épuration 1991	36	167	-	
	Effluent 1998	29,4	46,1	-	
Stour, Angleterre	Sédiments rivière	< 0,29 - 4,42	< 0,16 - 5,71	< 0,11 - 0,26	4
	Sédiments d'écoulement d'autoroute	34,2	12,8	5,5	
Shorty Lake, Canada	Sédiments rivière	<0,3 - 3,2	1,3 - 15,1		5
Boston, USA, 2002	Sédiments de lac	20	21	-	6
Sheffield, Angleterre, 2000-2006	Sédiments d'avaloir	16 - 416 (98)	20 - 472 (105)	-	7
	Sédiments de rivière	ND - 85 (17)	ND - 57 (15)	-	
Sheffield, Angleterre, 2006	Sédiments de ravine	416	278	< LQ	8
	Sédiments dans le cours d'eau Shire Brook	3 - 64	4 - 57	< LQ - 7	
	Sédiments en aval des rivières Rother et Don	2 - 35	2 - 14	< LQ - 3	
	Sédiments de l'estuaire Humber	6 - 8	5 - 8	1 - 2	
Hawaii, USA, 2002	Sédiments dans des bassins urbains (< 63 µm) jusqu'à 5 cm de profondeur.	4 - 174 (52 ± 53)	2 - 101 (29 ± 32)	0,2 - 16 (5 ± 5)	9
Chine, fin des années 1970	Sédiments de cours d'eau	0,46	0,54	0,032	10
	Sédiments de plaines d'inondation	0,48	0,43	ND	
Catania et Syracuse, Italie, 2012	Sédiments le long de la rivière à Catania et sédiments dans la ville de Syracuse, trafic dense et jusqu'à 30-50 cm de profondeur.	0,02 - 0,15	0,21 - 0,45	0,01 - 0,02	11

1 : Wood et Vlassopoulos, 1990

2 : Wei et Morrison, 1994b

3 : Tuit et al., 2000

4 : De Vos et al., 2002

5 : Hattori et Cameron, 2004

6 : Rauch et Hemond 2003 ; Rauch et al., 2004

7 : Jackson et al., 2007

8 : Prichard et al., 2008

9 : Sutherland et al., 2008

10 : Zhizhong et al., 2014

11 : Bonanno et Pavone, 2015

I.3.3. Les poussières de chaussée

Les poussières de chaussée sont directement influencées par les émissions automobiles (**Tableau 10**). Plusieurs études (Farago et al., 1998 ; Schäfer et Puchelt, 1998 ; Zereini et al., 1998 ; Tsogas et al., 2009) ont montré que les poussières de chaussée sont plus enrichies en EGP en comparaison au sol de bord de route. De même que pour les particules atmosphériques, plusieurs études ont mis en évidence une augmentation des teneurs en EGP dans les poussières de chaussée au cours des dernières années.

Les teneurs en Pt dans les poussières de chaussée ($< 63\mu\text{m}$) ont été multipliées par 3 pendant la période 1984 - 1991, en accord avec l'utilisation accrue de catalyseurs automobiles pendant cette période (Wei et Morrison, 1994a). Une étude (Schuster et al., 1999) menée sur des poussières de chaussées prélevées à Munich en Allemagne, entre 1994 et 1997/1998, a mis en évidence une augmentation de la concentration en Pd. La concentration moyenne de Pd dans les poussières du tunnel à Munich a augmenté de $21,8 \text{ ng.g}^{-1}$ en 1994 à $100,5 \text{ ng.g}^{-1}$ entre 1997 et 1998 (Schuster et al., 2000).

Le **Tableau 10** présente les différences notables pour les concentrations en EGP, entre les poussières de chaussées en milieu confiné, à savoir les poussières de tunnel, et les poussières récupérées sur des sites urbains ouverts. Ces concentrations sont relativement variables. Schramel et Lustig, (1997) ont rapporté que la poussière dans un tunnel en Autriche contient $60 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de Pt. Jusqu'à 1000 ng.g^{-1} de Pt et Pd et 100 ng.g^{-1} de Rh ont été détecté dans les poussières de la chaussée par Jackson et al. (2007).

Les EGP dans les poussière sont positivement corrélés avec les métaux liés au trafic routier comme Cu, Zn, et Pb (Ely et al., 2001), mais ils sont trois ou quatre fois plus faibles en concentration (Varrica et al., 2003). Il faut également considérer que les résultats obtenus dans différents pays ne sont pas complètement comparables, en raison des conditions d'échantillonnage différentes pouvant affecter les concentrations comme le site, le type de route, les conditions météorologiques et la méthodologie d'échantillonnage.

Wei et Morrison, (1994a) ont trouvé des échantillons $< 63 \mu\text{m}$ plus riches en Pt. König et al. (1992) ont montré que la taille médiane de Pt émis au niveau des pots catalytiques est comprise entre 5 à $10 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec l'augmentation observée dans les poussières $< 63\mu\text{m}$.

Tableau 10 : Teneurs des EGP (en ng.g⁻¹) dans les poussières de la chaussée selon la littérature

Lieu, date	Echantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Suède, 1984	PdC* sur parking	< 0,5 - 3	-	-	1
1991		2,8 - 8,9	-	-	
Francfort, Allemagne, 1997	PdC dans tunnel	148	-	-	2
Londres, Angleterre	PdC < 75µm	20,8 (0,35 - 32,7)	-	-	3
Richmond, Kew et Kingston, Angleterre	PdC	0,42 - 29,8	-	-	4
Tanzenberg tunnel, Autriche, 2000	Poussière du plafond d'un tunnel dans les conduits de ventilation	55 ± 8	4,0 ± 1,3	10,3 ± 1,4	5
Rome, Italie, 1998 - 1999	PdC en six zones avec des trafics élevés et une zone de trafic faible	14,4 - 62,2	102 - 504	1,9 - 11,1	6
Candid, Allemagne, 1997	Poussière du tunnel (94 000 - 126 000 veh.j ⁻¹)	-	47,7	-	7
Trappentreu, Allemagne, 1998		-	33	-	
Landshuter, Allemagne, 1998		-	100,45	-	
Nottingham, Angleterre, 1998	PdC	96,8	-	-	8
Birmingham, Angleterre, 1997		6,48	-	-	
Nottingham, Angleterre, 1998		-	92,9	-	
Madrid 1998 - 2000	PdC < 63µm	31 - 2252 (317)	-	11 - 182 (74)	9
Göteborg 1998 - 2000	PdC < 63µm en bordure de la route, trafic moyen-fort (10 - 100 k veh.j ⁻¹)	325,5	70,8	101,8	10
Sheffield 1998 - 2000		57,7	-	-	
Munich 1998 - 2000		178,8	-	31,2	
Londres 1998 - 2000		73,7	-	-	
Rome 1998 - 2000		34	203	4,8	

Tableau 10 : suite

Lieu, date	Echantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Munich et Francfort, 1994	Poussière dans les tunnels prélevée à divers endroits (Portée moyenne) (94 000 - 126 000 veh.j ⁻¹)	-	13 - 114	-	11
Munich, 1997		-	41,6 ± 12,2	-	
Munich, 1998		-	32,9 - 100,5	-	
Munich, 2001		-	138,2 - 281,6	-	
East Kilbride, Ecosse, 1999	PdC	12,2 - 335,1	-	-	12
Sites résidentielle		1,8 - 14,8	-	-	
Palerme, Italie, 2000	PdC < 40µm	115 - 396	37 - 1070	-	13
Perth, Australie, 2003	Poussière sur les murs du tunnel	141,55 ± 28,31	114,45 ± 23,33	22,48 ± 0,37	14
	PdC (portée moyenne)	53,84 - 419,41	58,15 - 440,46	8,78 - 91,40	
Hong Kong, Chine, 2003	Poussière en bord de route < 63µm	205 ± 100	-	-	15
Bialystock, Pologne, 2000 - 2001	PdC < 75µm, 2m à partir du trottoir (trafic de 30 0000 véh.j ⁻¹)	34,2 - 110,9	32,8 - 42,2	6 - 19,7	16
	Poussière de tunnel < 75µm sur les murs (28000 véh.j ⁻¹)	23,3	23,9	6,76	
Perth, Australie, 2002	PdC < 63µm	206,7 (21 - 419)	184,5 (20 - 440)	42 (4 - 92)	17
Sheffield, Angleterre, 2000 - 2006	PdC	27 - 408 (146)	26 - 453 (164)	-	18
Pékin, Chine, 2002	PdC des zones urbaines (différentes conditions de trafic)	16 ± 8 (4 - 40)	34 ± 16 (7 - 116)	23 ± 17 (3 - 97)	19
Pékin, Chine, 2004		97 ± 69 (4 - 356)	20 ± 21 (1,6 - 124)	80 ± 52 (10 - 236)	
Fond urbain, 2002		0,1 - 0,9 (0,7 ± 0,3)	0,5 - 1,4 (1 ± 0,3)	0,8 - 2,2 (1,5 ± 0,5)	

Tableau 10 : suite

Lieu, date	Echantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Bassin de Manoa, Hawaii, USA, 1999	Poussière et sédiments de chaussée < 63µm	56 ± 77 (4 - 293)	18 ± 28 (2 - 105)	5,6 ± 5,4 (0,4 - 20)	20
Bassin de Palolo, Hawaii, USA, 2000		70 ± 111 (8,5 - 506)	16 ± 18 (3 - 70)	6 ± 14 (0,5 - 64)	
Bassin de Nuuanu, Hawaii, USA, 2002	Poussière et sédiments de chaussée < 63µm	52 ± 53 (4 - 174)	29 ± 32 (2 - 101)	5,2 ± 5,1 (0,2 - 16)	21
Sheffield, Angleterre, 2006	PDS, trafic fort	133 - 408	230 - 444	< LQ - 113	22
	Poussière de trottoir	46	55	94	
Munich, Allemagne, 1994 - 2007	Poussière de tunnel (128000 - 139000 véh.j ⁻¹) prélevée sur les toits des cabines téléphoniques de secours	-	311 - 516	-	23
Ioannina, Grece, 2008	Poussière en bord de route	3,2 - 306,4	2,1 - 18,2	6,1 - 64,6	24
Shanghai, Chine, 2006	Poussière en bord de route	34,42	117,88	29,42	25
Sheffield, Angleterre, 2009	PdC	49 - 306 (147 ± 92,7)	98 - 405 (215 ± 108)	14 - 88 (42 ± 26)	26
Sheffield, Angleterre, 2009	PdC, différentes conditions de trafic	141 ± 89 (27 - 408)	159 ± 104 (26 - 453)	40 (14 - 113)	27
	Poussière de ravin	109 ± 63 (46 - 416)	115 ± 80 (30 - 472)	38 (27 - 49)	
Hyderabad, Inde, 2007	PdC <75µm, différentes conditions de trafic	14,6 ± 11,3 (1,5 - 43)	18 ± 13 (1,2 - 58)	2,3 ± 2,5 (0,2 - 14)	28
Hong Kong, Shenzhen, Guangzhou, Chine, 2007-2008	PdC <150 µm, trafic fort	12,1 - 187	12,4 - 554	1,03 - 53	29
Houston, USA, 2012	Poussière de tunnel (220000 véh.j ⁻¹)	35 - 131 (529 ± 130)	10 - 88 (770 ± 208)	6 - 8 (152 ± 52)	30
	Gouttière de tunnel	1079	717	273	

Tableau 10 : suite

Lieu, date	Echantillonnage	Pt	Pd	Rh	Réf.
Pékin, Chine, 2010	PdC < 63 µm, trafic fort	0,2 - 183 (28 ± 32)	2 - 459 (58 ± 66)	0,1 - 68 (10 ± 11)	31
Chine 2007-2009	PdC	4,3 - 385	3,8 - 538	2,5 - 134	32
Kolkata, Inde 2007-2009		2,6 - 51 (13,5)	0,7 - 63,7 (10,8)	0,2 - 21,3 (3,6)	
Newcastle, Angleterre	Poussière et sédiments de chaussée	38,2 (8 - 118)	79,8 (3 - 203)	17,6 (1 - 55)	33
Seoul, Corée, 2010	Poussière en bord de route	65,6 (26 - 99)	101,7 (31 - 148)	-	34

* PdC : Poussière de Chaussée

1 : Wei et Morrison, 1994a

5 : Schramel et al., 2000

9 : Gómez et al., 2001

13 : Varrica et al., 2003

17 : Whiteley et Murray, 2005

21 : Sutherland et al., 2008

25 : Liu et al., 2009

29 : Qi et al., 2011

33 : Okorie et al., 2015

2 : Zereini et al., 1997

6 : Petrucci et al., 2000

10 : Gómez et al., 2002

14 : Whiteley et Murray., 2003

18 : Jackson et al., 2007

22 : Prichard et al., 2008

26 : Jackson et al., 2010

30 : Spada. N.. 2012

34: Sager et al., 2015

3: Farago et al., 1996

7 : Schuster et al., 2000

11 : Boch et al., 2002

15: Kan and Tanner 2004

19 : Juan et Shi, 2007

23 : Leopold et al., 2008

27 : Prichard et al., 2009

31 : Gao et al., 2012

4 : Farago et al., 1997

8 : Hutchinson et al., 2000

12 : Higney et al., 2002

16 : Leśniewska et al., 2004

20 : Sutherland et al., 2007

24 : Tsogas et al., 2009

28 : Mathur et al., 2011

32 : Pan et al., 2013

I.3.4. Les sols de bord de route

Les concentrations en EGP dans les sols de bord de route publiées dans différentes études (**Tableau 11**) sont beaucoup plus élevées ($0,07 < \text{Pt} - \text{Pd} - \text{Rh} < 1050 \text{ ng.g}^{-1}$) que celles du contexte naturel.

Plusieurs études ont pu mettre en évidence que les teneurs en EGP entre les années 1990 et 2005, pouvaient être multipliées par 2 jusqu'à 9 (Schäfer et al., 1999 ; Cinti et al., 2002 ; Wichmann et Bahadir, 2015).

Les concentrations des EGP sont plus élevées dans les poussières de chaussée et dans la partie supérieure du sol à proximité des grandes routes à fort trafic et diminuent exponentiellement avec la distance à la route. Comme cela a déjà été montré pour les éléments trace classiquement liés au trafic automobile, des études ont montré que les teneurs en EGP dans le sol diminuaient à mesure que l'on s'éloignait de la route, ainsi qu'avec la profondeur dans le sol (Schäfer et Puchelt, 1998 ; Müller et Heumann, 2000 ; Schuster et al., 2000 ; Fritsche et Meisell 2004 ; Leśniewska et al., 2004 ; Hooda et al., 2007 ; Juan et Shi, 2007 ; Rauch et Morrison, 2008 ; Prichard et al., 2008 ; Hooda et al., 2008 ; Wichmann et Bahadir, 2015). Les fossés se révèlent être une zone d'accumulation pour les éléments trace par le déversement des eaux de ruissellement des routes (Morrison et al., 1988 ; Ely et al., 2001 ; Morcelli et al., 2005 ; Riga-Karandinos et al., 2006 ; Prichard et al., 2008).

Tableau 11 : Teneurs des EGP (en ng.g⁻¹) dans le sol en bord de route selon la littérature

Lieu, date, échantillonnage		Pt	Pd	Rh	Réf.
Allemagne, 1997, sol en bordure d'autoroute (0 - 5 cm)		141 - 175	5,7 - 6,5	23 - 27	1
Angleterre, 1998, sol et poussière de chaussée à trafic élevé		< 0,3 - 40,1	< 2,1 - 57,9	-	2
Francfort, Allemagne	sol en bordure d'autoroute	2 - 159	1 - 70	1 - 28	3
	zone industrielle de Hanau	7 - 391	2 - 85	5 - 55	
	forêt Wolfgang Federal	14 (3 - 68)	15 (1 - 35)	< 0,7	
USA, Sol de bord de route		58,3	(18 - 31) 21,1	(3 - 7) 5,41	4
Mexico City, 2001	sol de bord de route, intensité de trafic différente	2,2 - 332,7	7,2 - 101,1	0,7 - 39,1	5
	fond urbain	3,1 - 5,8	2,5 - 8,3	0,7 - 2,7	
Rome, Italie, 1992	sol dans les zones urbaines (0 - 5 cm)	0,8 - 6,3 (3,8 ± 1)	-	-	6
2001		7 - 24 (11,5 ± 4,7)	-	-	
fond urbain		0,1 - 8,4 (3,1 ± 2,1)	-	-	
Perth, Australia, 2003, sol en bord de route (portée moyenne)		30,96 - 153,20	13,79 - 108,45	3,47 - 26,55	7
Naples, 2000, sol <150 µm		1,6 - 52 (4,2 ± 6,5)	8 - 110 (12,7 ± 13,2)	-	8
Autriche, avant 2003	20 - 65 cm du bord et 0 - 5 cm de profondeur	32,4 - 134	6 - 21,2	3,39 - 13,2	9
	2,2 - 2,65m du bord et 0 - 5 cm de profondeur	9,14 - 27,2	1,57 - 6,41	1,05 - 1,96	
	6,5 - 10,5 m du bord et 0 - 5 cm de profondeur	1,13 - 7,04	0,79 - 1,75	0,17 - 0,74	
	20 - 65 cm du bord et 5 - 10 cm de profondeur	2,01 - 102	1,13 - 24,5	0,15 - 12,6	
	2,2 - 2,65 m du bord et 5 - 10 cm de profondeur	1,57 - 6,78	0,86 - 2,28	0,19 - 0,4	
Sao Paulo, Brésil, 2004, sol de bord de route, intensité de trafic différente		0,3 - 17	1,1 - 58	0,07 - 8,2	10
Athènes, Grèce, 2003	sol de bord de route (48756 véh.j ⁻¹)	73,3 - 254 (141,1)	25,4 - 236 (125,9)	-	11
	site urbain (36510 véh.j ⁻¹)	34 - 216 (93,5)	20,3 - 185 (80,7)	-	
	site périurbain et rural	0,05 - 8,4 (2)	0,05 - 11,4 (1,4)	-	

Tableau 11 : suite

Lieu, date, échantillonnage		Pt	Pd	Rh	Réf.
Oxford, Angleterre, 2000	sol de bord de route	15,9 ± 7,5	120,8 ± 12	22,4 ± 4,7	12
	sol de 5 sites, à 1, 2 et 5m du bord de la route	2,04 ± 1,7	84,2 ± 10,9	3,5 ± 1,9	
Sheffield, Angleterre, 2000 - 2006, Sol en bord de route		8 - 606 (164)	8 - 1050 (272)	-	13
Allemagne, 2005	sol (0,1, 2, 5, ... à 50 du bord) (16000 véh.j ⁻¹).	0,1 - 50,4	0,4 - 43,3	< LQ - 10,7	14
	sol en bord de route (230000 véh.j ⁻¹ , 50 km/h)	max 88,9	max 77,8	max 17,6	
	sol à trafic fort (35000 véh.j ⁻¹ , 40 - 60 km/h)	max 261	max 124	max 38,9	
Sheffield, Angleterre, 2006	sol en bord de route	606	1050	210	15
	sol à 10 m de la route	8	9	2	
Oxfordshire, Londres, Angleterre	sol en bord de route < 212 µm	15,94 ± 7,54	120,82 ± 12,03	22,40 ± 4,73	16
	sol à 1 m du bord de la route	9,18 ± 2,89	107,88 ± 10,67	13,90 ± 6,22	
	sol à 2 m du bord de la route	4,13 ± 1,74	94,05 ± 8,94	6,86 ± 3,54	
	sol à 5 m du bord de la route	2,04 ± 1,35	84,20 ± 10,88	3,51 ± 1,96	
Ioannina, Grèce, 2008, sol à 5 cm de profondeur, intensité de trafic différente		2,8 - 225,1	1,8 - 14	5,7 - 49,5	17
Pékin, Guangzhou, Hong Kong, Macao, Qingdao, Chine, 2007		3,58 - 160 (31,44)	2,01 - 120 (24,3)	0,44 - 34,5 (7,7)	18
Mumbai - Kolkata, Inde		2,59 - 9,43 (5,92)	1,31 - 42,4 (9,17)	0,24 - 2,27 (0,8)	
Chine, fin des années 1970		500	650	17	19

1 : Schäfer et al., 1998

4 : Ely et al., 2001

7 : Whiteley et Murray, 2003

10 : Morcelli et al., 2004

13 : Jackson et al., 2007

16: Hooda, P, S., 2008

19 : Zhizhong et al., 2014

2 : Farago et al., 1998

5 : Morton et al., 2001

8 : Cicchella et al., 2003

11 : Riga-Karandinos et Saitanis, 2005

14 : Wichmann et al., 2007

17 : Tsogas et al., 2009

3 : Zereini et al., 2000

6 : Cinti et al., 2002

9 : Fritsche et Meisell. 2004

12 : Hooda et al., 2007

15 : Prichard et al., 2008

18 : Pan et al., 2009

I.4. Spéciation et mobilité des EGP dans l'environnement

L'évaluation du devenir et des effets biologiques des métaux dans l'environnement ne peuvent se baser uniquement sur la concentration totale. En effet, les métaux dans l'environnement sont présents sous différentes formes ou associations chimiques (spéciation) qui contrôlent leurs comportements géochimiques (tels que leur mobilité et leur réactivité) et biologiques (tels que leur biodisponibilité et leur toxicité). Il est donc nécessaire de tenir compte de la spéciation.

La spéciation définit les différentes espèces chimiques, les différentes formes sous lesquelles se trouve un élément (ions libres, complexés, précipités ou co-précipités) (Landner et Reuther, 2005). Le terme spéciation est aussi utilisé pour définir les processus d'identification et de quantification d'un élément dans ces différentes formes.

Le terme **spéciation** utilisé dans cette étude fait référence à la caractérisation des fractions, des matrices auxquelles les EGP sont associées. La **mobilisation** est définie ici comme la capacité potentielle des EGP à être transférés d'une phase solide à une solution.

Différentes techniques d'échantillonnage et analytiques ainsi que différentes méthodes de modélisation ont été développées au cours des dernières années pour identifier et quantifier les différentes formes et donc la spéciation des métaux. La **Figure 4** présente une vue d'ensemble des principales techniques de spéciation.

Les données sur la spéciation des EGP dans plusieurs milieux environnementaux ont montré que le principal facteur qui contrôle la capacité de migration des EGP est la formation de composés stables avec les matières organiques dissoutes, les hydroxydes, les ions thiosulfates et les particules de taille nanométrique (Kubrakova et al., 2017).

methods	dissolved < 0.45 μm			particulate > 0.45 μm		
	free ions	complexed	colloidal	adsorbed	inorganic	organic
operational	size fractionation ASV with chemical pretreatment			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">UV photolysis</div> new spectroscopic methods		
	chelex					
	modelling	equilibrium models			effective ligand models	pure phases
biotic ligand modelling						
electro-chemical		ISE				
	ASV					
	exhaustive electrolysis					
biological	phyto-plankton					
	particle feeders					

Figure 4 : Vue d'ensemble des principales techniques de spéciation (extrait de Landner et Reuther, 2005)

I.4.1. De la source aux récepteurs environnementaux

La forme chimique des EGP dans l'environnement dépend de la forme sous laquelle ils ont été émis et de leurs transformations ultérieures (Rauch et Morrison, 2008). Les espèces des EGP montrent souvent des transformations rapides, en quelques jours et même en quelques heures (De Waal et al., 1990 ; Iakovidis et Hadjiliadis, 1994 ; Michalke et al., 1997 ; Lustig et al., 1997a). Les EGP entrent dans l'environnement principalement sous forme de fines particules métalliques dispersées (de taille nanométrique), tandis que les espèces dissoutes et hydrolysées représentent une fraction mineure (Kubrakova et al., 2017). D'une manière générale, les formes métallique et dissoute subissent diverses transformations :

- (1) lorsque les conditions d'oxydo-réduction changent, les phases minérales fines sont dissoutes et de nouveaux composés sont formés, avec les matières organiques dissoutes ou des anions inorganiques, ce qui renforce la mobilité des éléments en milieux aqueux.
- (2) les espèces dissoutes et les particules de taille nano et micrométriques interagissent avec des phases inorganiques ou organo-minérales qui participent à leur transport sous forme colloïdale.

(3) l'absorption des espèces dissoutes par les organismes vivants entraîne leur accumulation dans des particules en suspension, qui constituent une réserve de matières sédimentaires.

I.4.1.1. Dans les convertisseurs catalytiques

Il est classiquement admis que les EGP sont sous une forme métallique dans le catalyseur. Hyde et Sankar (2015) et Ash et al. (2014) ont mis en évidence, à l'aide d'analyses XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), la présence d'espèces oxydées des EGP dans les catalyseurs neufs. Dans les vieux catalyseurs, ils sont majoritairement sous forme métallique. Des alliages Pt-Pd ou Pt-Pt peuvent être trouvés dans les motorisations diesel ; par ailleurs une fraction de palladium peut encore être sous forme oxydée. Pour les motorisations essence, la présence d'alliages Rh-Ni ou Pt-Rh a été observée. Des interactions entre le platine et le soufre, le phosphore ou encore des composés carbonés ont été notées, pour les vieux catalyseurs. Pour les deux types de motorisation, l'analyse au seuil K du chlore n'a pas révélée la présence de chloroplatinate.

A l'opposée, Schauer et al. (2013) ont mis évidence de faibles concentrations ($< 0,1 - 1 \text{ ng.g}^{-1}$) de tétra-chloro-Pt (Pt^{2+}) dans un vieux catalyseur à trois voies. Les niveaux d'hexa-chloro-Pt dans ce même catalyseur étaient en dessous de la limite de quantification ($< 0,1 \text{ ng.g}^{-1}$).

I.4.1.2. Dans les émissions de gaz à l'échappement

Leur forme à l'échappement est toujours peu claire. Il est estimé que ces émissions sont principalement sous forme de particules métalliques attachées à des fragments du washcoat (Schlögl et al., 1987 cité par Zereini et al., 2000). Les particules émises contenant des EGP présentent un diamètre compris entre $0,39 \mu\text{m}$ et $63 \mu\text{m}$ (Alt et al., 1993 ; Artelt et al., 2000 ; Gómez et al., 2001 ; Gómez et al., 2002 ; Limbeck et al., 2007 ; Rauch et Morrison, 2008 ; Zereini et al., 2012).

A côté de la forme métallique, il a été observé également une émission de petites quantités de la forme oxydé de Pt (Schlögl et al., 1987, cité par Zereini et al. (2000)). La taille nanométrique des EGP issus des catalyseurs et éventuellement leur forte dispersion peuvent être des facteurs pour une oxydation plus efficace ; l'énergie d'activation nécessaire pour une oxydation étant plus faible dans le cas de particules finement dispersés (Artelt et al., 1999b).

Amossé et Delbos (2002) ont émis l'hypothèse d'une réaction (type corrosion) entre le palladium et les oxydes d'azote émis par les moteurs, entraînant l'émission de Pd sous une forme nitrate. Pt et Rh seraient émis sous une forme métallique ou oxydée et donc difficilement hydrolysable dans l'environnement.

Des réactions conduisant à la vaporisation de Pt peuvent avoir lieu (Le Bras, 2015). Dans le cas de Pd, sa pression de vaporisation étant atteinte à la pression atmosphérique, à partir de 1100 °C, la perte par vaporisation n'est pas rencontrée pour les motorisations diesel, mais davantage dans les motorisations essence où les températures de fonctionnement peuvent facilement atteindre 1100 °C.

L'émission de formes solubles a été rapportée. Palacios et al. (2000a) ont émis l'hypothèse que la réaction des EGP avec les composés carbonés, présents dans les gaz d'échappement, conduit à la formation de complexes qui expliquerait la présence des espèces solubles dans HNO₃. Sur la surface du catalyseur, les hydrocarbures (HC) sont oxydés en plusieurs étapes afin de se transformer en CO₂. Au cours de ces oxydations, des acides organiques, des aldéhydes, des peroxyradicaux, des alkènes et des alkylbenzènes (tel que le toluène) peuvent être formés. Les EGP peuvent ainsi se lier à l'oxygène, au soufre, à l'azote ou au phosphore (Zereini et al., 1997 ; Palacios et al., 2000a). Alt et al. (1993) ont émis l'hypothèse que Pt pourrait réagir avec des particules carbonées, permettant ainsi d'expliquer la présence de Pt dans des particules de diamètre supérieur à 21 µm. D'après Wang (2012), Pt soluble représente moins de 10% des émissions totales de Pt, alors que plus de 50 % des émissions de Pd et de Rh peuvent être solubles. Moldovan et al. (2002) ont également rapporté 10 % de Pt soluble (dans HCl et dans de l'eau régale) à l'échappement.

Schauer et al. (2013) ont observé des espèces oxydées de Pt (particulièrement l'oxyde de Pt(IV)) dans des émissions d'un véhicule diesel, à l'aide d'analyses d'absorption X.

I.4.1.3. Dans les particules atmosphériques

Zereini et al. (2001), ont trouvé qu'approximativement 10% de Pt et moins de 38 % de Rh dans les particules atmosphériques sont solubles dans HCl (0,1 M). Des concentrations très faibles (0,08 ng.g⁻¹) de tétra-chloro-Pt ont été mesurées dans les matières particulaires (PM) en bordure de route (Schauer et al., 2013).

I.4.1.4. Les eaux de ruissellement

Les métaux dans les milieux aquatiques sont présents sous différentes formes : dissoute, colloïdale et particulaire en fonction des paramètres physico-chimiques du milieu considéré (tels que pH, Eh).

Les EGP sous forme dissoute

Les espèces dissoutes des métaux incluent les ions métalliques libres hydratés ou non hydratés (M^{n+}), ainsi que les complexes dissous organiques ou non-organiques. Les EGP ont la possibilité de se complexer avec les hydroxydes (OH^-), les anions des acides organiques (OAA^-), plusieurs ligands inorganiques tels que les ions chlorure (Cl^-), bisulfite (HS^-), sulfite (SO_3^{2-}) et thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$), l'ammoniac (NH_3) (Mountain et Wood, 1988 ; Plimer et Williams, 1988 ; Anthony et Williams, 1994). La concentration de ces sites de complexation et les conditions de Eh/pH, définissent leur influence dans le transport des EGP (Bowles, 1986 ; Mountain et Wood, 1988 ; Plimer et Williams, 1988 ; Wood et al., 1989; Uheida et al., 2006). La solubilité des EGP dépend aussi de la taille des particules (Jarvis et al., 2001). Des particules fines, ayant une superficie plus grande, offrent une possibilité plus forte de réaction avec les substances présentes dans l'environnement (Rauch et Morrison, 2008).

La présence de substances organiques (substances humiques et fulviques par exemple) est courante dans les eaux de surface. Elles influencent ainsi la forme des métaux dans le milieu aquatique (Bradl, 2004).

Les substances humiques sont reconnues pour avoir un impact sur la mobilité et la biodisponibilité des métaux traces dans l'environnement par la complexation. La capacité des substances humiques à interagir avec les ions métalliques est attribuée à la grande variété de groupements fonctionnels tels que les groupes carboxyliques ($COOH$), phénoliques, alcooliques, éoliques, amino (NH_2), céto ($C=O$), et sulfhydrile. Ces groupements fonctionnels présentent de nombreux sites potentiels de liaison des métaux, pouvant former des chélates stables avec des ions métalliques (Frimmel et Gremm 1994 ; Norden et Dabek-Zlotorzynska, 1996 ; Wood, 1996 ; Lubal et al., 2000 ; Amarasiriwardena et al., 2001). Elles peuvent aussi fixer les EGP dans des complexes organométalliques (Nachtigall et al., 1996 ; Lustig et al., 1998a ; Menzel et al., 2001 ; Lyubomirova et Djingova, 2008, 2011). Wood et al. (1994) ont observé l'interaction de Pd^{2+} avec des acides fulviques naturels et les anions des acides carboxyliques simples (acétate,

oxalate, phtalate, et salicylate), mettant ainsi en évidence la formation de complexes dissous entre Pd^{2+} et les acides carboxyliques.

Dans l'étude de Menzel et al. (2001), des solutions d'EGP sous forme de complexes de chlorure et de nitrate, ont été diluées dans un échantillon d'eau de lac riche en matières organiques naturelles, et ajustées à pH 4 - 5. Ils ont observé qu'environ la moitié des EGP introduits sont sous forme de complexes organiques à la fin de l'expérimentation. Cela met de nouveau en évidence la complexation et la mobilisation des EGP par les substances organiques, qui sont largement retrouvées dans beaucoup de sols et de systèmes d'eaux douces. Ils vont alors contribuer à leur redistribution dans l'environnement.

Plusieurs études ont traité la spéciation des EGP en utilisant des tests de solubilité avec des agents complexants comme l'EDTA, différents acides aminés, de l'adenosinetriphosphate (Lustig et al., 1997b ; Lustig et al., 1998b). La complexation de Pd(II) par les acides aminés (glycine par exemple) semble jouer un rôle important dans la solubilité de Pd (Li et Byrne, 1990). Ils ont trouvé que le complexe PdCl_2 - glycolle est plus stable que des complexes inorganiques de Pd(II).

La composition inorganique des eaux est définie, entre autres, par la concentration de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- (Kubrakova et al., 2017). Selon Kubrakova et al, (2017), les hydroxydes, les chlorures et occasionnellement les ions thiosulfate affectent la spéciation des EGP dissous.

Par ailleurs, les travaux de Colombo et al. (2008), au travers de diagrammes Eh-pH, mettent en évidence les différentes espèces en présence dans un système complexe contenant des ions chlorure, hydroxyde, du soufre et de l'ammoniac, pour Pt^{2+} , Pd^{2+} et Rh^{3+} (**Figure 5, Figure 6, Figure 7**). Les espèces hydroxylées sont prédominantes en milieu oxydant et à des pH entre 6 et 7. Les espèces ammoniacales sont plutôt présentes pour des pH basiques. Les espèces chlorées sont majoritaires pour des pH acides.

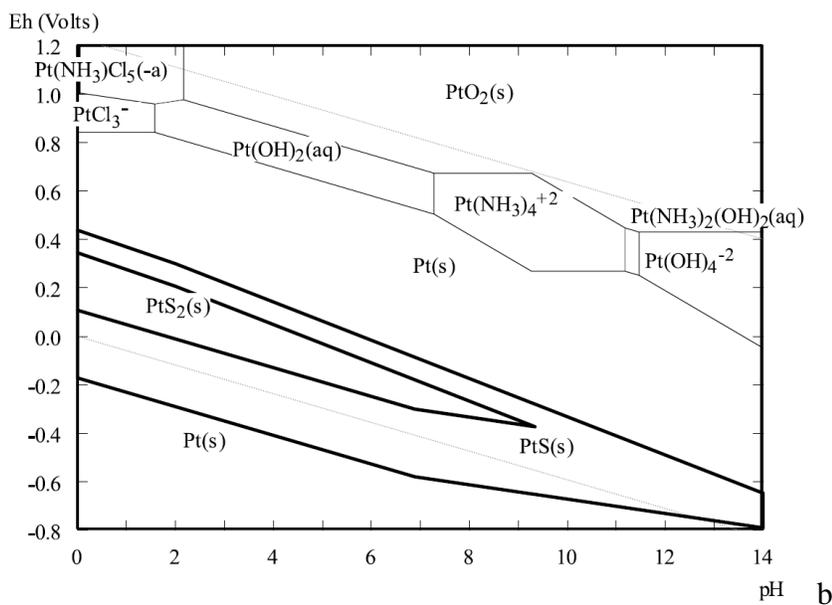
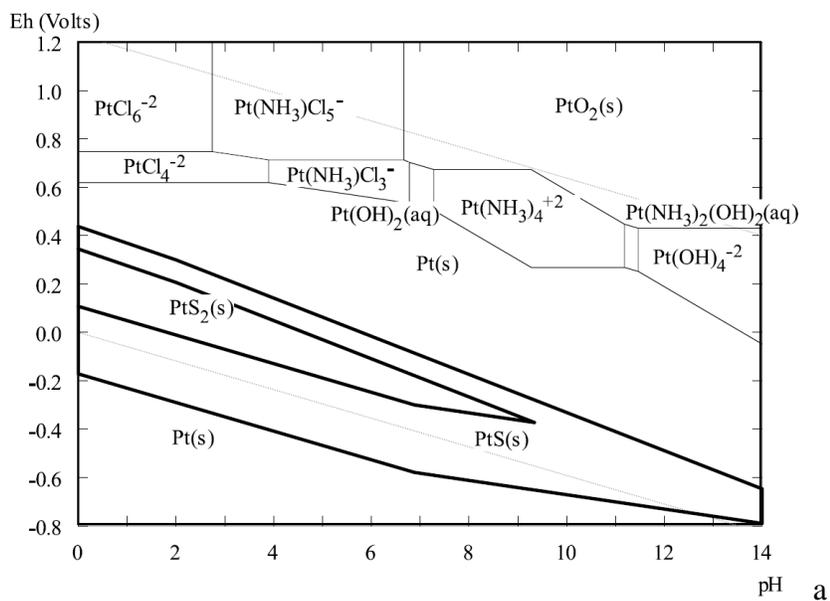


Figure 5 : Diagramme Eh-pH du système Pt - Cl - N - S (Colombo et al, 2008) ; a : [Pt] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = 5.10^{-4} M et [Cl] = 0,5 M ; et b : [Pt] = 10^{-9} M, [S] = 10^{-3} M, [N] = 5.10^{-4} M et [Cl] = 10^{-3} M ; 25°C et 1 bar

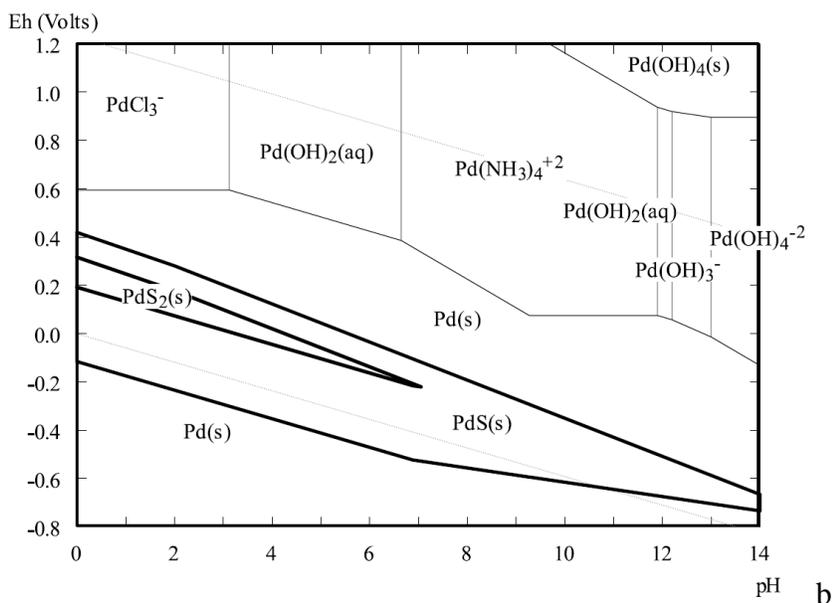
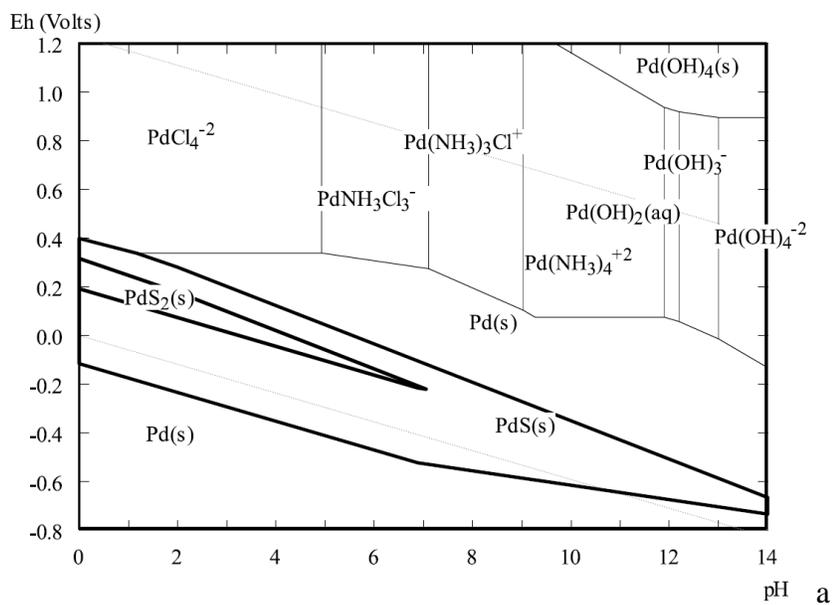


Figure 6 : Diagramme Eh-pH du système Pd - Cl - N - S (Colombo et al., 2008) ; a : $[Pd] = 10^{-9}$ M, $[S] = 10^{-3}$ M, $[N] = 5.10^{-4}$ M et $[Cl] = 0,5$ M ; et b : $[Pd] = 10^{-9}$ M, $[S] = 10^{-3}$ M, $[N] = 5.10^{-4}$ M et $[Cl] = 10^{-3}$ M ; 25°C et 1 bar

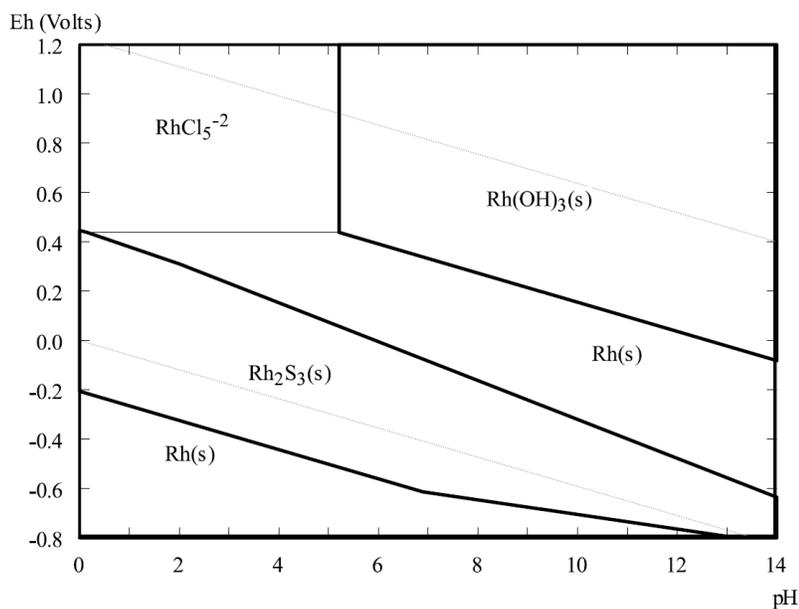


Figure 7 : Diagramme Eh-pH du système Rh - Cl - N - S (Colombo et al., 2008) ; $[Rh] = 10^{-9}$ M, $[S] = 10^{-3}$ M, $[N] = 5 \cdot 10^{-4}$ M et $[Cl] = 0,5$ M ; 25°C et 1 bar

Les EGP sous forme colloïdale

Les métaux sous forme colloïdale sont principalement associés avec des oxyhydroxydes amorphes de Fe et Mn, les fractions argileuses ou avec des substances humiques. Wood et al. (1994) ont observé l'interaction du palladium avec des acides fulviques et des acides carboxyliques simples modèles (acétate, oxalate, phtalate, et salicylate). Ils ont travaillé avec un chlorure de palladium K_2PdCl_4 . Les résultats ont mis en évidence la formation de complexes dissous entre Pd^{2+} et les fonctions carboxyliques. De même, Turner et al. (2006) ont mis en évidence l'interaction des EGP avec la matière organique d'eau de rivière. Lyubomirova et Djingova, (2011) ont observé que Pt et Pd ont la possibilité de se complexer avec des substances humiques. Par ailleurs, les formes complexées avec ces substances humiques peuvent être soluble ou non (Haus et al., 2010).

Les EGP sous forme particulaire

Peu d'études ont porté sur l'adsorption des EGP sur les particules. Takahashi et al. (1999) ont mis en évidence une adsorption de Pt et Rh avec des substances humiques. Ces substances humiques, présentes dans le milieu, formeraient un coating, empêchant l'interaction de Pt et Rh avec des particules solides. Plus récemment, Koshcheeva et al. (2018) ont mis en évidence

l'interaction des complexes Rh-acides fulviques avec des particules telles que la ferrihydrite, mais pas avec les aluminosilicates. Turner et al. (2006) ont mis en évidence l'interaction des EGP avec des particules type oxyde métalliques. Cette adsorption sur les oxydes métalliques est limitée s'il y a eu une première interaction avec la matière organique.

I.4.1.5. Dans les poussières de chaussée

D'après Lustig (1996) Pt est présent dans les poussières de chaussées de tunnel sous une forme nanocristalline métallique très dispersée.

Toutefois, des expérimentations réalisées par Jarvis et al. (2001) ont montré une solubilisation faible des EGP avec de l'eau déionisée et une solubilisation plus importante avec de l'eau de pluie de synthèse (pH=3). Ils émettent l'hypothèse que, les EGP étant habituellement dissous à l'aide d'acides forts, la forme initialement métallique subit une oxydation notamment en présence d'agents complexants tels que les chlorures ou la matière organique. De même, Lustig et al. (1998b) ont pu mettre en évidence la présence de formes solubles de Pt dans des poussières de tunnel.

Par ailleurs, Ljubomirova et Djingova, (2008) ont identifié que Pd dans les poussières de chaussées étaient principalement lié à des substances humiques ; les formes organiques liant Pt n'ayant pas pu être identifiées. Mais dans l'étude suivante (Lyubomirova et Djingova, 2011), ces mêmes auteurs ont observé que Pt et Pd forment des complexes avec les substances humiques de poids moléculaire variable (entre 1600 et 5000 Da) et que cette répartition est fonction de l'échantillon.

I.4.1.6. Les sédiments d'ouvrages de gestion des eaux pluviales

Le comportement des éléments dans les systèmes aqueux dépend de la composition en espèces dissoutes et de leurs interactions avec la surface des particules en suspension et les sédiments. Dissanayake et Kritsotakis, (1984) ont montré l'interaction entre les substances humiques et Pt et Pd dans des sédiments de rivière. Ils suggèrent que les complexes ainsi formés peuvent ensuite interagir avec les argiles, permettant ainsi une interaction entre Pt / Pd et les sédiments.

I.4.1.7. Dans le sol

Les mécanismes physico-chimiques impliqués dans la fixation des métaux, dans les sols, correspondent à des échanges d'ions (adsorption non spécifique), à la complexation de surface (adsorption spécifique), à la précipitation et coprécipitation. Les phases solides principalement impliquées dans ces mécanismes sont les argiles, les oxydes de fer, les substances humiques. Cependant, les interactions avec les EGP ne sont pas clairement établies.

Skerstupp et al. (1995) ont mis en évidence un enrichissement de la ferrihydrite par les EGP. Par ailleurs, Jean-Soro et al. (2013) ont montré une adsorption majoritaire de Pt avec la kaolinite, ce qui suggère une association des EGP avec les argiles. Reith et Cornelis (2017) ont mis en évidence l'importance des argiles et de la matière organique dans la mobilité de nanoparticules de platine.

Lustig et al. (1996) ont émis l'hypothèse de la formation de complexes platine-acides humiques insoluble ou une adsorption sur des minéraux argileux. De même, Zereini et al. (1997) et Bowles et Gize (2005) ont mis en évidence la rétention de Pt par le sol suite à l'adsorption par les argiles et les substances humiques. Par ailleurs, Ljubomirova et Djingova, (2008) ont mis en évidence des formes organiques non identifiées de Pt et Pd dans des sols. Mais dans l'étude suivante (Lyubomirova et Djingova, 2011), ils ont observé que Pt et Pd forment des complexes avec les substances humiques de poids moléculaire supérieur à 5000 Da et que le type de sol influence le taux de complexes formés.

Des études ont estimé que Pt dans la fraction organique est le résultat d'une action bactérienne (Morrison et al., 1988 ; W.H.O., 1991 ; Wei et Morrison, 1994b) ; des complexes solubles de Pt pourraient se former sous l'action des bactéries présentes dans le sol. En revanche, Lustig et al. (1998b), qui ont étudié l'influence des microorganismes sur la dissolution de Pt métallique, ont montré que la transformation est plutôt de nature chimique et pas influencée par des bactéries, comme le suggèrent les études citées précédemment.

I.5. La biodisponibilité et la toxicité des EGP

Le taux d'absorption des métaux dépend de divers facteurs tels que la concentration, la période d'exposition et la chimie de l'environnement (Veltz et al., 1994, 1996 ; Rauch et Morrison 1999 ; Moldovan et al., 2001 ; Zimmermann et al., 2002). La spéciation physico-chimique des métaux est également un facteur déterminant qui influence la biodisponibilité et la toxicité (Zimmermann et Sures, 2004 ; Schauer et al., 2013). Plusieurs études ont porté sur la biodisponibilité et la toxicité des EGP sur les végétaux, les animaux, les organismes aquatiques mais aucune étude spécialisée n'existe dans le domaine urbain sur l'Homme. Les informations sur les concentrations environnementales des espèces toxiques des EGP reconnues (par exemple les chlorures de Pt et Pd) n'existent pas à ce jour.

I.5.1. Vis-à-vis du végétal

Différents travaux, portant sur la biodisponibilité des EGP vis-à-vis des plantes, ont clairement mis en évidence, une assimilation et une accumulation des EGP. Les EGP ont été trouvés dans des plantes (principalement de l'herbe) prélevées le long de routes à fort densité de trafic (Helmers et al., 1994 ; Hees et al., 1998 ; Schäfer et al., 1998 ; Djingova et al., 2003 ; Dongarra et al., 2003 ; Lesniewska et al., 2004). Par exemple, dans les herbes échantillonnées au voisinage de routes, des concentrations en EGP de $0,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Pt), $23 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Pd) et $1,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Rh) ont été déterminées (Dan-Badjo et al., 2007). Ces concentrations sont à comparer aux teneurs de fond dans de l'herbe qui sont inférieures à $0,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Pt et Pd et $0,03 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Rh (Alt et al., 1997 ; Helmers et Mergel, 1998 ; Schuster et al., 1999 ; vu dans Zimmermann et Sures, 2004). Dan-Badjo et al. (2008) ont aussi rapporté des teneurs de fond de 5 ng.g^{-1} pour Pd dans le ray-grass. Par ailleurs, Helmers et Mergel, (1998) ont rapporté que des concentrations de Pt et de Rh dans les herbes ayant poussé à 20 cm d'une autoroute ont été multipliées respectivement par 2,9 et 2,4 entre 1994 et 1997.

Des légumes (oignon, radis, pommes de terre, maïs, haricot) ayant poussé sur un sol mélangé avec des poussières de tunnel contenant du Pt ont absorbé très légèrement plus de Pt que ceux ayant poussé sur un sol témoin (Lustig et al., 1997b). Parmi ces plantes, le haricot contenait les plus fortes concentrations de Pt ce qui laisse supposer que les bactéries dans ces

racines facilitent l'assimilation de métaux par une réaction de méthylation. Battke et al. (2008) ont observé que Pd, introduit sous forme de nanoparticules dans la solution nutritive, pouvait après absorption, entraîner un stress au niveau des feuilles, chez l'orge. Une faible phytotoxicité a été rapportée pour Rh dans la tomate (Farago et al., 1979) et dans le tabac (Tso et al., 1973).

Les EGP sont généralement localisés préférentiellement dans les racines, puis les tiges et les feuilles (Pallas et Jones, 1978 ; Kothny, 1979 ; Farago et Parsons, 1994 ; Ballach, 1995 ; Ballach et Wittig 1996 ; Lustig et al., 1997b ; Klueppel et al., 1998 ; Zimmermann et Sures, 2004 ; Feichtmeier et Leopold, 2015).

Le mécanisme d'assimilation semble être lié à la présence de sidérophores. Certaines études ont montré que les sidérophores (ligands organiques mobilisant les substances nutritives, métalliques du sol et facilitant leur prélèvement par les plantes) ont le potentiel de solubiliser les EGP présents sous forme métallique et oxyde, et ainsi d'augmenter leur mobilité et de permettre l'assimilation par les plantes (Zimmermann et Sures, 2004 ; Normand et Wood, 2005 ; Dahlheimer et al., 2007).

L'assimilation par des parties aériennes, via l'adsorption de particules fines (sur lesquelles les EGP seraient attachés) a également été rapportée (Messerschmidt et al., 1994 ; Lustig et al., 1997b ; Dongarra et al., 2003). Djingova et al. (2003) ont observé des concentrations 2 à 2,4 fois plus faible des EGP dans des échantillons lavés des feuilles de Taraxacum et de plantain lancéolé comparé à des échantillons n'ayant pas subi d'étape de lavage. Des résultats similaires ont été obtenus par Laschka et al. (1999) concernant les concentrations de Pt dans du Ray-grass. A l'opposé, Ely et al. (2001) n'ont rapporté aucune différence de concentrations des EGP dans des échantillons d'herbe avant et après le lavage à l'éthanol.

Des études d'exposition de plantes aquatiques (jacinthe d'eau et fontinale commune) avec des formes solubles des EGP (tels que $\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{trans}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{cis}[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$), ont révélé une assimilation des EGP par ces espèces (Farago et Parsons, 1994 ; Veltz et al., 1994). Les concentrations en EGP dans la jacinthe d'eau et dans la Fontinale commune augmentent avec l'augmentation de la concentration des EGP dans le milieu de culture. Cela a également été observé pour du périphyton (Rauch et al., 2004). Des effets toxiques ont été observés. Veltz et al. (1994) ont observé une diminution de la croissance avec l'augmentation des concentrations de Pt dans le milieu de culture (0; 0,5 et

300 $\mu\text{g.L}^{-1}$), et un jaunissement rapide des feuilles pour la concentration la plus élevée, soit 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$. La toxicité des espèces dissoutes des EGP, déterminée selon des observations visuelles de l'état des plantes, est de l'ordre de : Pt(II), Pd(II) > Pt(IV) >> Rh(III), d'après Farago et Pearson (1994).

Plusieurs études ont rapporté un taux d'assimilation plus élevé de Pd comparé à Rh et Pt par les plantes (Fuchs et Rose, 1974 ; Ely et al., 2001 ; Jensen et al., 2002 ; Ek et al., 2003 ; Zimmermann et al., 2005 ; Zimmermann et Sures, 2006).

I.5.2. Vis-à-vis des animaux et des organismes aquatiques

Artelt et al. (1999b), au travers d'une étude sur l'exposition de rats à des particules de platine, ont mis en évidence une distribution de Pt dans différents fluides et organes des rats (sang, urine et excréments, foie, rate, reins, estomac). Au moins 90% de Pt bio-disponible se trouve être lié aux composés à poids moléculaire élevé (environ 80 - 800 kDa), comme les protéines. En général, l'assimilation des EGP par des animaux suit l'ordre Pd > Pt > Rh (Ek et al., 2004). Des recherches sur des vers de terre au voisinage d'une autoroute ont montré une teneur en Pt d'environ 1,4 ng.g^{-1} (en poids sec) (Schäfer et Pulchelt, 1998).

Des études d'exposition ont également été réalisées avec des organismes aquatiques, tels que : les Aselles aquatiques (Rauch et Morrison, 1999 ; Moldovan et al., 2001), *Lumbriculus variegatus* (Veltz et al., 1994 ,1996), les moules *Dreissena polymorpha* et les *Barbus barbus* (Sures et al., 2002a,b ; Zimmermann et al., 2002), les poissons (Jouhaud et al., 1999a, b ; Osterauer, Haus, Sures, et Kohler, 2009), les anguilles (Sures et al., 2001 ; Zimmermann et Sures, 2004).

Ces différentes études ont pu mettre en évidence une accumulation des EGP par ces organismes. La concentration des EGP dans ces organismes aquatiques augmente avec les concentrations d'exposition et avec les périodes d'expositions (Veltz et al., 1994 et 1996 ; Rauch et Morrison, 1999 ; Moldovan et al., 2001 ; Zimmermann et al., 2002). Moldovan et al. (2001) ont rapportés des teneurs de 38 ng.g^{-1} de Pt, 155 ng.g^{-1} de Pd, et 17,9 ng.g^{-1} de Rh chez les aselles aquatiques. Par ailleurs, Rauch et Morrison (1999) ont observé que Pt(IV) est probablement absorbé à un taux plus élevé que Pt(II) par les aselles aquatiques, contrairement à

Zimmermann et al. (2002) qui a observé, chez les moules zébrées, une accumulation plus importantes (environ 10 fois plus) de Pt(II) que de Pt(IV). Zimmermann et al. (2002), ont observé une influence de la présence des substances humiques sur l'absorption des EGP dans des moules. Ainsi, des différences dans l'assimilation des métaux en fonction de la spéciation et des espèces ont été démontrées.

Moldovan et al. (2001) ont observé l'assimilation des EGP par des organismes benthiques d'eaux douces qui se nourrissent de sédiments. Ils ont rapporté une assimilation, par l'apport alimentaire, due à la dissolution des EGP dans leur système digestif. Il est supposé que les EGP s'accumulent dans les organismes en se liant majoritairement aux protéines (Zimmermann et Sures, 2004). Artelt et al. (1999b) ont suggéré qu'après une exposition longue, les particules de Pt présentes à la surface des particules d'oxyde d'aluminium sont dissoutes dans les organismes vivants et deviennent bio-disponible (la biodisponibilité atteignant 7 % après 90 jours). Rauch et Morrison (1999) ont rapporté que les micro-organismes n'influencent pas la dissolution et la transformation de Pt sous forme métallique en espèce bio-disponible pendant des périodes d'exposition de moins de 60 jours.

L'accumulation des EGP causent des perturbations cellulaires (Singer et al., 2005) et des lésions tissulaires, des modifications au niveau de l'ADN (Gagnon et al., 2006). Des tests de toxicité aiguë ont montré que les EGP sont moins toxiques que le Cd, Cr, Hg, et Pb. Mais, selon Kan et Tanner (2004), les espèces solubles de Pt sont jusqu'à 500 fois plus toxiques que leurs formes métalliques. Ils sont considérés toxiques comme Se et Ce avec une concentration létale (LC50) comprise entre 225 et 1500 nmol.L⁻¹ (Borgmann et al., 2005).

I.5.3. Chez l'homme

L'exposition chez l'homme peut se faire par inhalation, contact cutané et ingestion. Dans le secteur industriel et médical, des risques d'asthme allergique, d'urticaire, d'irritations oculaires dû aux sels de platine halogénés, et de cancers, dus aux agents tel que le cisplatine, sont respectivement répertoriés (Levene, 1971 ; Rosner et Merget, 1990 ; W.H.O., 1991 ; Bünger et al., 1996 ; Schäfer et Pulchelt, 1998 ; Linnett et Hughes, 1999 ; Artelt et al., 1999b ; Merget et Rosner, 2001 ; Kielhorn et al., 2002 ; Melber et al., 2002 ; Schierl et Ochmann, 2015).

En revanche, peu de données ont été publiées sur la toxicité des EGP sous forme métallique ou sur les particules fines des EGP issus des catalyseurs dispersés dans l'environnement. Colombo, (2008) a étudié le risque d'inhalation des émissions des EGP provenant de gaz d'échappement en mettant en contact des poussières de chaussée et catalyseur broyé avec des liquides pulmonaires de synthèse. Près de 88% des EGP ont été extraits des poussières de la chaussée. Pd et Rh ont été plus solubles et ont eu des pourcentages de libération plus élevés. Du point de vue toxicologique, les résultats de Colombo, (2008) démontrent les risques potentiels pour la santé qui seraient probablement dûs à la formation de complexes chlorés dans les voies respiratoires.

Toutefois, certaines études considèrent que les effets dus aux EGP dans les conditions environnementales ne sont pas toxiques, en raison des concentrations actuelles dans l'environnement très faibles (Merget et Rosner, 2001). Mais, l'étude de Bocca et al. (2004), portant sur deux populations différemment exposées au trafic automobile (grande ville avec un trafic dense versus petite ville avec un trafic faible), a montré que des adultes des grandes villes présentaient des concentrations plus élevées de Pt et de Rh urinaire en comparaison avec des adultes des petites villes ; aucune tendance claire n'ayant été trouvée pour Pd. De même, Caroli et al. (2001) ont mis en évidence une corrélation entre les concentrations en EGP urinaire et le trafic pour Pd et Rh mais pas pour Pt. Messerschmidt et al. (2000) ont mesuré un niveau de Pd urinaire de 200 à 1000 ng.L⁻¹, chez des individus exposés (usine de recyclage de catalyseur), tandis qu'une concentration inférieure à la limite de quantification (< 2,5 ng.L⁻¹) a été observée chez les individus non exposés. Les résultats de l'étude de Begerow et al. (1999) sur des ouvriers de route, montrent des niveaux urinaires de 0,9 ng.L⁻¹ et 52,2 ng.L⁻¹ pour Pt et Pd, respectivement. Dans l'étude menée par Philippeit et Angerer, (2001) sur les individus non exposés, le niveau de Pd urinaire était en-dessous de 10 ng.L⁻¹. En conclusion, ces études montrent que les EGP sont possiblement absorbés par inhalation et assimilés.

Santucci et al. (2000) ont conclu que si les concentrations en EGP continuent à augmenter dans l'environnement pour atteindre celles rencontrés dans les milieux industriels, on peut s'attendre à des effets plus fréquents sur la santé. C'est pourquoi, la préoccupation augmente par rapport au rejet de ces éléments et particulièrement dans les grandes villes au trafic routier important.

I.6. Détermination des teneurs en EGP

La détermination des EGP aux concentrations présentes dans l'environnement est une tâche difficile et demande de surmonter plusieurs défis résultant des étapes de préparation des échantillons, exigées pour la quantification des EGP, qui induisent souvent des interférences sévères et des chevauchements spectraux. Ainsi, plusieurs difficultés analytiques sont rencontrées pour l'analyse des EGP dans les matrices environnementales où les faibles concentrations de ces éléments (de l'ordre du $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ou ng.L^{-1}) se combinent avec des interférences de différentes natures (Gómez et al., 2000 ; Rauch et al., 2000). Les éléments comme Cu, Cd, Sr et Pb dans les échantillons de sols et de poussières peuvent provoquer des interférences isobariques (Bencs et al., 2003).

I.6.1. Les interférences sur les EGP

En pratique, des interférences isobariques significatives affectent tous les pics principaux des EGP. Les poly-atomiques résultent également des oxydes de ^{87}Rb (rubidium), ^{87}Sr , ^{89}Y (yttrium), ^{90}Zr et ^{179}Hf (hafnium) qui sont généralement présents à des concentrations plus élevées que les EGP (Wiseman et Zereini., 2009). L'acide chlorhydrique est nécessaire pour la digestion du Pt et du Rh. Toutefois, la matrice HCl augmente le nombre et l'intensité des interférences, en comparaison avec des matrices d'acide tels que HNO_3 , HF (acide fluorhydrique), et H_3BO_3 (acide borique) qui sont utilisés pour la digestion de la plupart des matrices siliceuses (Spada et al., 2012). Les interférences non-spectrales induites par la forte concentration des constituants de la matrice se manifestent par la suppression ou le renforcement des signaux d'analyte.

Un certain nombre d'approches peuvent supprimer ou minimiser les problèmes des interférences :

- la mise en œuvre des instruments à haute résolution
- la pré-concentration et la séparation matricielle (la séparation matricielle soit par échange ionique, soit par co-précipitation de tellure (Te) avec ou sans la méthode de fire assay, par exemple). L'échange ionique est souvent utilisé car les EGP forment des chloro-complexes anioniques hautement stables, alors que la plupart des autres métaux

forment des espèces anioniques faibles ou des espèces cationiques stables dans HCl. Les complexes chloro des EGP sont séparés soit en les retenant sélectivement sur des résines anioniques (pour une élution ultérieure), soit en les éluant au travers de résines cationiques (Kovacheva et Djingova, 2002 ; Dubiella-Jackowska et al., 2007 ; Cairns et al., 2011 ; Balcerzak, 2011). La discussion sur les colonnes d'échanges de cations ou d'anions continue dans la littérature (Leśniewska et al., 2006). Un problème général avec la technique de séparation matricielle est que souvent la manipulation de l'échantillon augmente le risque de perte d'analytes (Gómez et al., 2000) et donc l'incertitude des résultats.

- la correction mathématique. Elle est basée sur l'addition des quantités adéquates d'éléments interférents aux échantillons digérés. Cette méthode s'est révélée prometteuse en fournissant des résultats reproductibles quand des mesures précises des ratios en oxydes des espèces interférentes sont faites (Moldovan et al., 1999). Toutefois, cela représente beaucoup de travail pour les grandes campagnes d'échantillonnage puisque des mesures d'oxydation individuelles sont nécessaires pour chaque espèce qui interfère. De plus, l'applicabilité des corrections mathématiques dépend de l'intensité de la formation des interférences et est donc affectée par différents aspects : la concentration dans l'échantillon, la conception de l'instrument et les conditions d'opération de l'instrument.
- l'optimisation de l'instrument et la mise en œuvre de systèmes modifiés d'introduction de l'échantillon (par exemple l'ablation laser, la désolvation etc.), l'optimisation du débit du gaz du nébuliseur et la puissance du plasma injecté, la mise en œuvre de la chambre de réaction dynamique ou des cellules de collision.

I.6.2. Les méthodes d'analyses par ICP-MS

L'analyse des EGP exige des méthodes analytiques de haute sensibilité, sélectives et avec un contrôle des effets d'interférence. Plusieurs méthodes analytiques ont été appliquées pour la détermination des EGP. Les méthodes utilisées dans ce but sont entre autres : la voltamétrie par redissolution cathodique (cathodic stripping voltammetry ou CSV), la voltamétrie par redissolution anodique ou cathodique après adsorption (adsorptive stripping voltametry ou ASV), l'analyse par activation neutronique (neutron activation analysis), spectrométrie par absorption atomique à four en graphite avec ou sans l'ablation laser (Graphite furnace atomic absorption spectrometry), la spectrométrie d'absorption atomique par atomisation électrothermique (ETAAS), la spectrométrie de fluorescence des rayons X, les méthodes par plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma). Elles présentent des limites de quantifications variables (**Tableau 12**).

Tableau 12 : Les méthodes analytiques et leurs limites de quantification pour la détermination des EGP dans des échantillons environnementaux

Méthode	LQ	Notes	Réf.
CSV	Pd = 0,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$	échantillons liquides	1
	Pd = 50 ng.g^{-1}	échantillons solides	
HR-ICP-MS + UN	Pd et Rh = 1 ng.L^{-1} Pt = 10 ng.L^{-1}	particules atmosphériques	2
ICP-Q-MS	Pt = 0,29 pg.m^{-3} Pd = 0,05 pg.m^{-3} Rh = 0,1 pg.m^{-3}	échantillons solides	3
X fluorescence X + ASV	Pt = 40 pg.g^{-1} Pd = 170 pg.g^{-1} Rh = 270 pg.g^{-1}	particules atmosphériques	4
ICP-MS	Pt = 0,015 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Pd = 0,03 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Rh = 0,02 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	particules atmosphériques	5
FIAS-GF-AAS	Pd = 8 ng.g^{-1}	échantillons solides	6
ID-ICP-Q-MS	Pt = 0,29-0,88 pg.m^{-3} Pd = 0,05 pg.m^{-3} Rh = 0,1-0,3 pg.m^{-3}	particules atmosphériques	7

1 : Georgieva et pihlar, 1997

2 : Petrucci et al, 2000

3 : Limbeck et al., 2003

4 : Zereini et al., 2004

5 : Wichmann et al, 2007

6 : Leopold et al., 2008

7 : Zereini et al, 2012

Pour surmonter le défi analytique que représente l'élimination des interférences, peu de techniques analytiques sont directement applicables. L'ICP-MS est une technique multi-élémentaire à haute vitesse appropriée pour les matrices environnementales grâce à ses limites de quantification inférieures au ng.L⁻¹ et même au pg.L⁻¹ (Bencs et al., 2003 ; Ek et al., 2004 ; Ravindra et al., 2004 ; Whiteley, 2004). C'est également une technique qui est constamment mise au point, pour augmenter la sensibilité, la sélectivité et la capacité à traiter des signaux transitoires (ce qui est particulièrement important du point de vue des méthodes d'introduction d'échantillon, qui génèrent des signaux d'impulsion). Lors de la réalisation des analyses en ICP-MS, la formation des ions moléculaires interférents (e.g. argides et oxydes) et des ions doublement ionisés s'effectue dans la source plasma argon à haute température et dans l'unité d'extraction d'échantillons de la cellule collision/réaction. Les interférences sur les EGP sont présentées dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Les ions mono/poly-atomiques générées à l'intérieur du plasma argon (Ar) en ICP-MS, susceptibles d'interférer avec EGP (Source : Rauch et al., 2000 ; Bencs et al., 2003)

Isotope d'analyte	Isotope d'ion interférent
¹⁰³ Rh	³⁸ Ar ⁶⁵ Cu, ⁴⁰ Ar ⁶³ Cu, ³⁶ Ar ⁶⁷ Zn, ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ²³ Na, ²⁷ Al ³⁶ Ar ⁴⁰ Ar, ¹⁴ N ⁸⁹ Y, ⁹¹ Zr ¹² C, ²⁰⁶ Pb ²⁺ , ⁸⁷ Sr ¹⁶ O, ⁸⁷ Sr(⁸⁷ Sr ¹⁶ O ⁺), ⁸⁷ Rb ¹⁶ O, ⁸⁵ Rb ¹⁸ O, ⁶³ Cu(⁴⁰ Ar ⁶³ Cu ⁺), ⁸⁷ Rb(⁸⁷ Rb ¹⁶ O ⁺), ²⁰⁶ Pb(²⁰⁶ Pb ²⁺)
¹⁰² Pd	⁸⁶ Sr ¹⁶ O, ²⁰⁴ Hg ²⁺ , ²⁰⁴ Pb ²⁺ , ¹⁰² Ru
¹⁰⁴ Pd	⁴⁰ Ar ⁶⁴ Zn, ³⁸ Ar ⁶⁸ Zn, ⁴⁰ Ar ⁶⁴ Ni, ⁸⁸ Sr ¹⁶ O, ⁸⁷ Sr ¹⁷ O, ⁸⁶ Sr ¹⁸ O, ⁸⁷ Rb ¹⁷ O, ²⁰⁸ Pb ²⁺ , ¹⁰⁴ Ru
¹⁰⁵ Pd	⁴⁰ Ar ⁶⁵ Cu, ³⁶ Ar ⁶⁹ Ga, ⁸⁹ Y ¹⁶ O, ⁸⁸ Sr ¹⁷ O, ⁸⁷ Sr ¹⁸ O, ⁸⁷ Rb ¹⁸ O, ⁶⁵ Cu(⁴⁰ Ar ⁶⁵ Cu ⁺), ⁸⁹ Y(⁸⁹ Y ¹⁶ O ⁺), ⁸⁸ Sr(⁸⁸ Sr ¹⁷ O ⁺), ⁸⁷ Rb(⁸⁷ Rb ¹⁸ O ⁺)
¹⁰⁶ Pd	¹⁰⁶ Cd, ⁹⁰ Zr ¹⁶ O, ⁸⁹ Y ¹⁷ O, ⁸⁸ Sr ¹⁸ O, ⁸⁷ Rb ¹⁸ O ¹ Hc, ⁴⁰ Ar ⁶⁶ Zn, ³⁸ Ar ⁶⁸ Zn, ³⁶ Ar ⁷⁰ Ge, ⁴⁰ Ar ⁶⁵ Cu ¹ Hc
¹⁰⁸ Pd	³⁸ Ar ⁷⁰ Ge, ⁴⁰ Ar ⁷² Ge, ⁴⁰ Ar ⁶⁸ Zn, ⁹² Zr ¹⁶ O, ⁹² Mo ¹⁶ O, ¹⁰⁸ Cd
¹¹⁰ Pd	⁴⁰ Ar ⁷⁰ Ge, ³⁸ Ar ⁷² Ge, ³⁶ Ar ⁷⁴ Ge, ⁴⁰ Ar ⁷⁰ Zn, ³⁶ Ar ⁷⁴ Se, ⁹⁴ Mo ¹⁶ O, ⁹² Mo ¹⁸ O, ⁹² Zr ¹⁸ O, ⁹⁴ Zr ¹⁶ O, ⁹³ Nb ¹⁷ O, ¹¹⁰ Cd
¹⁹⁰ Pt	¹⁹⁰ Os, ¹⁷⁴ Yb ¹⁶ O
¹⁹² Pt	¹⁷⁴ Yb ¹⁸ O, ¹⁷⁶ Hf ¹⁶ O, ¹⁷⁶ Lu ¹⁶ O, ¹⁹² Os
¹⁹⁴ Pt	¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O, ¹⁷⁷ Hf ¹⁷ O, ¹⁷⁶ Hf ¹⁸ O, ¹⁷⁶ Yb ¹⁸ O, ¹⁷⁶ Lu ¹⁸ O
¹⁹⁵ Pt	¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O, ¹⁷⁸ Hf ¹⁷ O, ¹⁷⁷ Hf ¹⁸ O, ¹⁷⁹ Hf(¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ⁺)
¹⁹⁶ Pt	¹⁸⁰ Hf ¹⁶ O, ¹⁸⁰ W ¹⁶ O, ¹⁸⁰ Ta ¹⁶ O, ¹⁷⁸ Hf ¹⁸ O, ¹⁷⁹ Hf ¹⁷ O, ¹⁹⁶ Hg
¹⁹⁸ Pt	¹⁹⁸ Hg, ¹⁸² W ¹⁶ O

Ces ions moléculaires interférents sont ensuite transportés au système optique d'ions et au détecteur (McLeod et al., 1992). Si le rapport masse/charge de ces espèces est proche de celui des éléments à mesurer, cela peut donner lieu à des chevauchements spectraux et donc à un signal d'analyte plus élevé, qui peut conduire à des résultats inexacts. Une résolution spectrale suffisante permettrait la séparation des interférences spectrales des isotopes d'intérêt sans la nécessité de faire une manipulation de l'échantillon (Rauch et al., 2000). Les interférences non-spectrales peuvent aussi être facilement contrôlées en utilisant un étalonnage interne. L'introduction d'échantillons dans le plasma affecte l'ampleur des interférences spectrales ('chevauchement' ou 'masse') et non-spectrales (matrice) et par conséquent, la performance analytique.

Afin de surmonter les effets d'interférence spectrale de masse lors de la détermination d'EGP des dispositifs d'introduction d'échantillon solide peuvent être mis en œuvre : par exemple, vaporisation électrothermique et ablation laser ; permettant ainsi de produire des aérosols secs. Ces techniques sont également désignées comme méthode d'introduction d'échantillons thermiques (Kántor, 2001). Les différentes techniques d'ICP sont :

- La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)
- La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (Mukai et al., 1990 ; Rauch et al., 2001 ; Gómez et al., 2001 ; Gómez et al., 2002 ; Rauch et al., 2006 ; Wichmann et al., 2007 ; Yang et al., 2008 ; Šebek et al., 2011 ; Zereini et al., 2012)
- ICP-MS à Haute Résolution (HR-ICP-MS) (Petrucci et al., 2000)
- ICP-MS à champ sectoriel (SF-ICP-MS) (Petrucci et al., 2000 ; Gómez et al., 2002 ; Zereini et al., 2005 ; Bocca et al., 2006)
- ICP-MS par dilution isotopique (ID-ICP-MS) (Puls et al., 2012), et ID-Q-ICP-MS (Zereini et al., 2012)
- ICP-MS par ablation laser (LA-ICP-MS) (Motelica-Heino et al., 2001 ; Rauch et al., 2002).

Il a été montré que la détermination des EGP est problématique dans les échantillons environnementaux, même en utilisant des techniques sophistiquées. Le problème de la contribution des interférences peut être particulièrement important pour la détermination de Pd en ICP-MS.

I.6.2.1. ICP-MS/MS triple quadripôle

L'utilisation d'un ICP-MS couplé à un spectromètre de masse en tandem (MS) est une méthode fiable pour mesurer les EGP. Elle permet une forte sélectivité et une forte spécificité, avec des limites de quantification de l'ordre de quelques ng.g^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$. Le potentiel de séparation des interférences en utilisant un triple quadripôle ICP-MS/MS permet de séparer des pics adjacents dans le spectre, dans la mesure où l'amplitude de l'espace entre deux pics adjacents, n'excède pas 10 % de l'amplitude moyenne de la hauteur des pics. Il est calculé par le terme $m/\Delta m$ (Δm est la distance entre deux sommets et m est la masse moyenne des sommets). Il possède une résolution de masse moyenne approximative de 300 $M/\Delta M$. L'analyse directe des EGP sans pré-concentration ni séparation chimique au préalable est fournie avec cette résolution des interférences. De plus, la robustesse de l'appareil (une bonne tolérance aux matrices chargées) et le système de dilution en ligne (HMI), permettent d'introduire des échantillons hautement concentrés en EGP. Le filtre de masse quadropolaire permet de contrôler des processus de réaction à l'intérieur de la cellule en présélectionnant uniquement le rapport masse/charge (m/z) souhaité et en éliminant toutes les autres masses. Cela a pour effet de 'nettoyer' le faisceau d'ions simplifiant ainsi les processus de réaction et diminuant fortement la probabilité de former des sous-produits de réaction inconnus ou indésirables.

Le mode « hélium » (He) est suffisant pour supprimer totalement la contribution des interférents dans un blanc avec des concentrations résiduelles de plusieurs $\mu\text{g.L}^{-1}$ voire dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. L'hélium ne réagit pas avec les EGP et est utilisé dans l'octopole pour en faire une cellule de collision. L'ammoniac (NH_3) est utilisé dans le 2^{ème} MS (cellule de réaction) en complément avec He. L'hélium réagit avec les interférents poly-atomiques qui se forment dans le plasma et qui sont passées dans le 1^{er} MS. Il permet de ralentir leur vitesse en diminuant leur énergie cinétique. L'ammoniac permet d'éliminer les interférences matricielles, puisqu'il réagit avec les EGP et augmente ainsi la masse à analyser (Cairns et al., 2011 ; Spada et al., 2012).

I.7. Evaluation de la distribution des éléments du groupe du platine

Pour étudier la répartition des métaux dans les phases solides de matrices tels les sols et les sédiments, deux types de méthodes peuvent être appliquées : chimiques ou physiques.

I.7.1. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques classiquement utilisées sont les extractions simples, cinétiques et séquentielles et plus rarement les dilutions isotopiques. Les extractions chimiques simples permettent de distinguer une fraction dite labile d'une fraction peu mobile (Dupuy-Kedziorek, 1997). Elles permettent d'évaluer la disponibilité des ETM pour les plantes. Les réactifs classiquement utilisés sont : eau, acide acétique, sels (CaCl_2 , BaCl_2) ou encore des complexants, tels EDTA ou DTPA (Wasay et al., 1998 ; Cornu et Clozel, 2000).

Les extractions cinétiques, plus complexes, permettent de différencier trois fractions : labile, peu mobile et immobile. Le principe repose sur le suivi au cours du temps de la libération en solution des ETM par un réactif unique ; sel neutre ou complexant tel que l'EDTA.

I.7.1.1. Les extractions séquentielles

Les extractions séquentielles reposent sur l'utilisation de réactifs, simulant différentes conditions environnementales, afin d'extraire les métaux présents dans les différentes phases d'un sol ou sédiment, définies de manière opérationnelle (Fliegel et al., 2004).

Les principales fractions opérationnellement définies sont dites ; 1) échangeables, 2) liées aux carbonates, 3) liées aux oxydes hydratés de Fe et de Mn, 4) liées aux composants oxydables tels que la matière organique, les sulphides et 5) résiduelles. Ainsi, on peut évaluer la mobilité des métaux dans un sol et un sédiment.

Fraction échangeable

Cette fraction implique les métaux faiblement absorbés retenus sur la surface solide par l'interaction électrostatique relativement faible et les métaux pouvant être libérés par les processus échangeables d'ion. La remobilisation des métaux peut survenir dans cette fraction suite aux réactions d'adsorption/désorption et à l'abaissement du pH (Ahnstrom et Parker, 1999 ; Narwal et al., 1999). Les métaux échangeables sont les plus facilement libérés dans

l'environnement. Dans les sédiments comme dans le sol, les métaux échangeables sont déplacés sélectivement par les agents d'extractions doux. Les réactifs communs utilisés pour l'extraction des métaux dans cette fraction sont $MgCl_2$, l'acétate de sodium (pH 1,5) et l'acide acétique (Tessier et al., 1979). Les autres réactifs possédant des propriétés similaires, tels que les sels de nitrate (pour éviter la complexation qui est très forte) ou les sels de calcium (Ca^{2+} étant plus efficace que Mg^{2+} ou NH_4^+ pour éliminer les ions échangeables) ont été peu utilisés.

Fraction d'oxyde de fer et de manganèse

Différents réactifs ont été utilisés pour l'extraction de métaux dans la phase d'oxydes de Fe-Mg tels que le dithionite de sodium en combinaison avec le citrate de sodium et le bicarbonate de sodium dans une gamme variée de concentrations (Beckett, 1989). L'hydroxylamine, l'acide oxalique et le dithionite sont les réactifs les plus couramment utilisés (Gleyzes et al., 2002).

Fraction organique

Les métaux trace s'associent avec les matières organiques. Dans des conditions d'oxydation et de variations de paramètres physico-chimiques (tels que le Eh et le pH), la dégradation de matière organique peut conduire à la libération de métaux trace solubles. Les extraits obtenus lors de cette étape sont des métaux liés aux sulfures (Marin et al., 1997). Les métaux dans la fraction organique ne sont pas considérés biodisponibles car ils sont supposés être associés avec les substances humiques stables de fort poids moléculaire qui libèrent des petites quantités de métal de manière lente (Filgueiras et al., 2002).

Le réactif le plus couramment utilisé pour extraire des métaux dans la phase organique est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) associé à l'acétate d'ammonium (Ure et al., 1995). D'autres réactifs tels que H_2O_2 , acide ascorbique ou $HNO_3 + HCl$ ont aussi été utilisés et peuvent dissoudre les sulfures avec une sélectivité élevée, cependant, ces réactifs n'attaquent pas les silicates (Klock et al., 1986). L'oxydation avec l'hypochlorite de sodium a également été recommandée (Shuman, 1983) mais la libération des métaux associés à la fraction organique a montré une variabilité considérable dans différents horizons du sol (Papp et al., 1991).

Fraction Résiduelle

La fraction résiduelle est un bon indice de l'évaluation du risque potentiel de contamination à long terme par les métaux. Cette phase donne une estimation de la quantité totale d'éléments qui est potentiellement mobilisable avec les changements des conditions environnementales. La destruction de cette fraction est obtenue par la digestion en présence d'acides forts tels que HF, HClO₄ (acide perchlorique), HCl et HNO₃. Le choix de l'acide dans cette étape dépend du type d'élément recherché. Les EGP dans les poussières de route, sols et sédiments, liés à la phase résiduelle sont couramment extraits par une attaque dans un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrochlorique (eau régale).

Depuis le début des années 80, avec Tessier et al. (1979), différents protocoles d'extractions séquentielles ont été élaborés pour déterminer la spéciation des métaux dans les sédiments (Stephens et al., 2001 ; Svete et al., 2001 ; Yuan et al., 2004 ; Guevara-Riba et al., 2004) et dans les sols (Davidson et al., 1998 ; Mossop et Davidson., 2003 ; Fernández et al., 2004). Parmi un large éventail des protocoles pour étudier la distribution des métaux dans les sols et sédiments, la méthode à 5 étapes de Tessier et al. (1979) et la méthode à 6 étapes de Kerstin et Fronstier (1986) ont été les plus couramment utilisées. A partir de ces deux méthodes de base, des procédures modifiées ayant des réactifs ou des conditions expérimentales différentes ont été mises au point. Compte tenu de la diversité des procédures et du manque d'uniformité dans ces différents protocoles, un protocole de référence a été proposé par le BCR (Bureau Communautaire de Recherche) (Ure et al., 1993 ; Quevauviller et al., 1994, Ure et al., 1995 ; Sahuquillo et al., 1999), en 1987, afin d'harmoniser des schémas d'extractions différentielles pour l'analyse des sédiments. La méthode a été validée en utilisant un sédiment de référence certifié BCR-701 pour les éléments Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn (Rauret et al., 2001 ; Pueyo et al., 2001). Ce protocole a été optimisé en 1999 par Rauret et al. (1999).

Plusieurs revues scientifiques ont utilisé la procédure d'extraction séquentielle BCR (Horváth et al., 2013 ; Wali et al., 2014) pour évaluer la mobilité, la disponibilité des ETM dans les différents compartiments environnementaux (sol, sédiment et poussière).

Wei et Morrison (1994b) ont appliqué un protocole d'extractions séquentielles pour des échantillons de sédiments de fossés afin d'évaluer la spéciation de Pt. Le protocole était composé de 5 étapes : (1) échangeable ; (2) carbonate ; (3) oxydes hydratés de Fe et de Mn ; (4) organique ; et (5) fraction résiduelle. Wei et Morrison, (1994b) ont estimé que 15% de Pt est échangeable, 10% est présent dans la fraction carbonate, 32% lié aux oxydes de Fe et Mn, 26 % dans la fraction organique et 17% dans la fraction résiduelle. Fliegel et al. (2004) ont utilisé le même protocole utilisé par Wei et Morrison (1994b), pour des poussières de tunnel. Ils n'ont pas observé de Pt dans la fraction organique. Ils ont trouvé approximativement 42% de Pt dans la fraction échangeable et environ 30% de Pt dans la fraction carbonate. Lyubomirova et al. (2008) ont utilisé le protocole optimisé du BCR afin d'évaluer la spéciation des EGP dans des échantillons de sol dopés avec du monolithe concassé et des échantillons de poussière de chaussée. Ils ont estimé, jusqu'à 5% de Pt, 70% de Pd et 14% de Rh mobiles dans la poussière de chaussée ; avec Pt principalement dans la fraction organique, et Pd et Rh principalement dans la fraction échangeable et lié aux oxydes de Fe et Mn.

Tableau 14 : Réactifs couramment utilisés pour les extractions séquentielles

Fractions opérationnellement définies	Réactifs
Echangeable	0,05 M CaCl ₂ 0,1 M NH ₄ NO ₃ 0,1 M Ca(NO ₃) ₂ 0,1 M NaNO ₃ 1 M MgCl ₂
Sensible à l'acidification	0,11 M CH ₃ COOH 1 M CH ₃ COONa
Réductible	0,1 NH ₂ OH.HCl 0,1 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄
Oxydable	8,8 M H ₂ O ₂ + 1 M CH ₃ COONH ₄ 0,7 M NaClO 0,1 M K ₄ P ₂ O ₇ ou Na ₄ P ₂ O ₇
Résiduelle	HF, HClO ₄ HCl + HNO ₃

Les extractions séquentielles ont largement été critiquées du fait du manque de sélectivité des réactifs (**Tableau 14**), des conditions d'extractions, des possibilités de réadsorption des

métaux au cours de l'extraction. Toutefois, elles permettent d'obtenir des informations sur la répartition des éléments étudiés dans une matrice donnée.

I.7.1.2. Utilisation de complexants

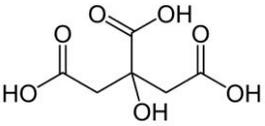
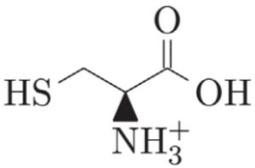
L'étude de la littérature a permis de mettre en évidence l'importance de la matière organique dans la mobilisation des EGP, et notamment des acides humiques et fulviques. D'autres études ont montré l'influence de complexants naturels, tels que les acides organiques présents dans les sols et sédiments, sur la mobilité de ces métaux. Šebek et al. (2011) ont montré que l'acide citrique permettait la mobilisation de Pt et Pd à partir de monolithes. Zereini et al. (2016) ont observé une solubilisation plus importante de Pd, comparé à Pt et Rh, en présence des complexants organiques, acide citrique et L-méthionine. Par ailleurs, la solubilisation est plus importante en présence de la L-méthionine, à pH = 6, que de l'acide citrique, à pH = 2. Un des objectifs de cette étude a été d'évaluer la mobilité des EGP issus des convertisseurs catalytiques en contact avec des agents complexants naturels, susceptibles d'être présents dans des zones d'accumulation de polluants, telles que les bassins de rétention et d'infiltration des eaux pluviales. Ainsi, au cours de notre étude, nous avons utilisé deux complexants : l'acide citrique et la L-cystéine.

Koshcheeva et al. (2016) ont observé une augmentation de deux ordres de grandeur de la solubilité des hydroxydes de Rh à pH 7 en présence d'acides fulviques naturels, indiquant ainsi que Rh réagit activement avec les ligands des acides fulviques. L'acide citrique est un triacide organique biodégradable, de faible poids moléculaire, qui est naturellement exsudé par le système racinaire des végétaux ou produit par l'activité microbienne (Fox et Comerford, 1990). L'acide citrique est connu pour mobiliser les métaux de par ces groupements carboxyliques. Del Mundo Dacera et Babel (2006), sur l'efficacité de l'acide citrique pour l'extraction de Cr, Cu, Pb, Ni et Zn de boues anaérobies digérées ont montré que l'acide citrique est hautement efficace pour extraire Cr (100%), Cu (88%), Ni (98%) et Zn (100%) à pH 2,33, au bout de 5 jours d'expérimentation. Wasay et al. (1998) ont observé une mobilisation jusqu'à 80 à 99,9% de Cd, Cu, Pb et Zn par citrate aux pH 2,3 à 7,5.

La L-cystéine est un acide aminé qui constitue l'unité principale composant les métallothionéines (**Tableau 15**). Les métallothionéines sont des protéines de faibles poids moléculaire qui possèdent une forte affinité pour les ions métalliques. Cette affinité est liée à la

présence du groupement β -thiol de la cystéine. La présence de cet acide aminé dans la solution de sol ou de sédiment peut être due à différents processus biologique, pédochimique, notamment en lien avec la production d'exsudats racinaires ou l'activité microbienne ou fongique (Fischer, 2002). Tsukada et al. (2011) ont observé une adsorption de la L-cystéine en solution sur une surface composé de Pd/Al₂O₃ grâce au groupement thiol et carboxyle. Les processus qui seraient mis en jeu sont une réaction de physisorption avec les groupements thiol et carboxyle et une réaction de chimisorption avec le groupement thiol. D'autre part, Gohda et al. (2009) ont proposé un mécanisme de réaction entre des nanoparticules de Rh et la L-cystéine. Ce mécanisme implique une réaction d'adsorption entre la forme thiolate et Rh. Les concentrations de ces molécules dans l'environnement sont variables et fonction de la végétation en place (Jones, 1998 ; Strobel, 2001). Toutefois, ces concentrations sont de l'ordre de quelques $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans la solution du sol.

Tableau 15 : Complexants utilisés

Complexants	Structure	pKa
Acide citrique		2,90 - 4,34 - 5,66
L-cystéine		1,8 - 8,3 - 10,8

I.8. Méthodes physiques d'observation des EGP

Les méthodes physiques regroupent le fractionnement physique et aussi l'analyse physique des phases du sol ou sédiment.

Le fractionnement physique des phases solides se base sur les propriétés physiques de ces phases (taille, densité, propriété magnétique). Les fractions issues de ce tri sont étudiées par la suite de manière plus approfondie vis-à-vis des EGP, à l'aide d'analyses chimiques ou physiques. Le fractionnement granulométrique permet une séparation en fonction de la taille des particules, à l'aide d'une succession de tamis.

Les analyses physiques, non destructrices, apportent des informations structurales ou chimiques ou encore sur l'environnement atomique des éléments cibles.

La diffraction des rayons X apporte des informations sur les constituants cristallisés des sols et sédiments.

Les méthodes d'imagerie, microscope électronique à balayage ou en transmission, couplé à une microsonde électronique (détecteur EDX - analyse dispersive en énergie), donnent des informations sur la morphologie et la composition élémentaire. La microscopie électronique à balayage est utilisée dans cette étude pour la caractérisation des propriétés des échantillons (la morphologie de la surface, la granulométrie et l'analyse chimique).

La microfluorescence X apporte également des informations sur la composition et la répartition élémentaire.

Les méthodes de spectroscopie d'absorption, tels que EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) et XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), sont plus difficiles à mettre en œuvre car elles demandent d'avoir accès à des dispositifs peu disponibles. Ces méthodes permettent d'approcher la spéciation au sens strict, à savoir l'environnement de l'élément cible, les degrés d'oxydation.

Toutefois, ces différentes méthodes nécessitent d'avoir des échantillons présentant des teneurs de l'ordre de la centaine de mg.kg^{-1} .

Palacios et al. (2000a) ont observé que la distribution des EGP dans les catalyseurs essence neufs à trois voies est répartie de manière non-homogène dans le sens longitudinal ; cette hétérogénéité semble être plus importante pour le Pt et le Pd que pour le Rh. Les observations MEB dans cette étude ont révélé que les particules contenant des EGP ont une taille inférieure de 10 nm. L'observation microscopique des particules individuelles en suspension dans l'air par Rauch et al. (2005) a montré que les EGP sont présents en différentes sortes de particules, soit comme le composant majeur, soit comme le composant mineur dans une matrice d'oxyde de Al/Si.

Il ressort de cette synthèse bibliographique que les EGP sont considérés comme des polluants émergents dont la concentration dans l'environnement ne cesse de croître. Les travaux de la littérature montrent que si les concentrations en EGP continuent à augmenter dans l'environnement pour atteindre celles rencontrées dans les milieux industriels, on peut s'attendre à des effets plus fréquents sur la santé, notamment dans les grandes villes au trafic routier important.

De même, bien que ces éléments soient étudiés depuis plus de 20 ans, des questions restent posées concernant leur comportement dans l'environnement urbain et tout particulièrement dans les particules atmosphériques.

Il apparaît donc pertinent, au vu de cette recherche bibliographique, de s'attacher dans ce travail à mieux caractériser les EGP en étudiant en particulier leur distribution dans les différents récepteurs environnementaux urbains et péri-urbains, en travaillant sur des échantillons naturels.

PARTIE 2
MATRICES ENVIRONNEMENTALES ET MOYENS
D'INVESTIGATION

II. ECHANTILLONS, TECHNIQUES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à la description des moyens mobilisés et des méthodes appliquées dans le cadre de cette étude. Dans un premier temps, les échantillons étudiés et les matériaux de référence utilisés sont décrits. Les techniques et protocoles expérimentaux sont ensuite présentés. Enfin, le dernier volet du chapitre expose les différentes méthodes d'analyses physiques et chimiques mises en œuvre pour évaluer la distribution des éléments du groupe du platine dans les matrices étudiées. Un paragraphe consacré aux incertitudes de mesure clôt le chapitre.

II.1. Echantillons étudiés

II.1.1. Etude à la source des émissions des EGP dans l'environnement

Afin d'étudier les EGP à la source, nous avons réalisé une caractérisation de monolithes en céramique ainsi que de gaz émis à l'échappement.

II.1.1.1. Les monolithes en céramique

Trois monolithes en céramique, issus de motorisation essence ont été récupérés à la Casse Automobile Clavier à Bouaye (**Tableau 16**). Nous n'avons pas pu disposer de monolithes issus de motorisation diesel. Ainsi, une comparaison motorisation essence-diesel ne pourra être faite. Le monolithe en céramique, sorti de son support, a été préparé de différentes façons, en fonction des objectifs d'analyse : concassé en morceaux de grande taille et découpé en petits tronçons pour l'observation physique, concassé pour l'évaluation de la mobilité et la spéciation des EGP et broyé, à l'aide d'un broyeur à billes (pulverisette 6 model, FRITSCH), pour le dosage en EGP.

Tableau 16 : Caractéristiques des monolithes étudiés

Kilométrage parcouru	Année de production	Motorisation	Type de catalyseur
Monolithe A : 40 000 km	1993 - 2002	Essence	À 3 voies
Monolithe B : 130 000 km	1992 - 2012		
Monolithe C : 370 000 km	inconnue		

II.1.1.2. Les émissions de gaz à l'échappement

Les gaz à l'échappement ont été récupérés suite à la mise en place de tests de conduite réalisés sur un banc à rouleaux équipé d'un tunnel de dilution CVS (Constant Volume Sampling) (**Figure 8**) au Laboratoire Transports et Environnement - LTE (Ifsttar - centre de Bron). Différents véhicules (Euro 3 à Euro 5, diesel et essence) ont été testés. Les cycles de conduite Artémis, 1) urbain (froid, chaud), 2) routier et 3) autoroutier (**Tableau 17**), représentatifs des conditions réelles de conduite, ont été mis en œuvre. Les émissions particulières ont été récupérées sur filtres, pour des analyses chimiques par ICP-MS (cf § II.2.2.) et pour des observations microscopiques (MEB-EDX, cf § II.3.).

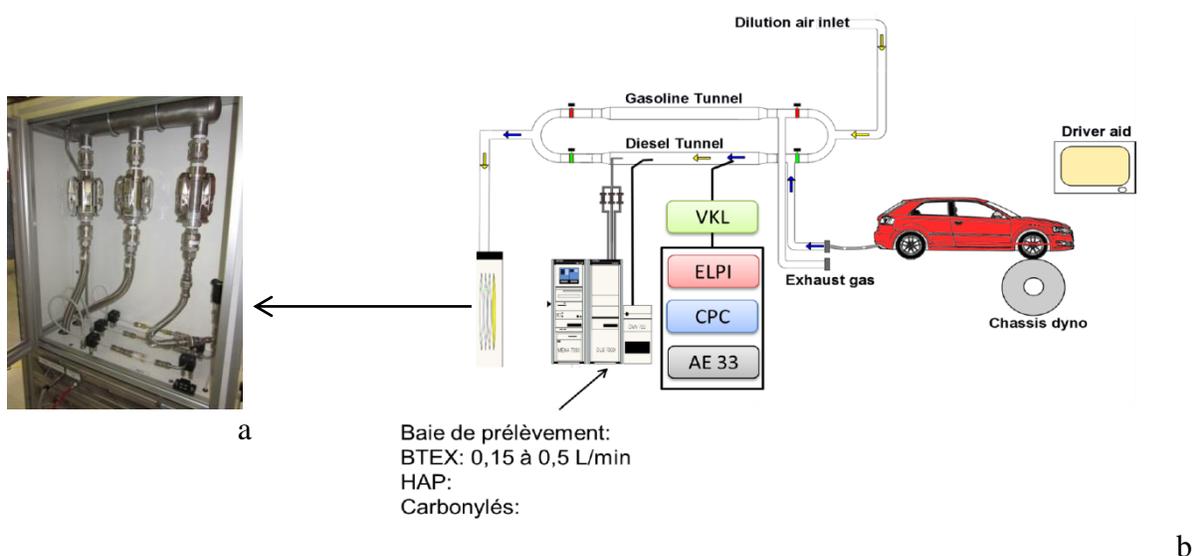


Figure 8 : Système de prélèvement (a) à volume constant sur le banc à rouleaux (b) (LTE - IFSTTAR)

Tableau 17 : Caractéristiques des cycles de conduite Artémis

	Urbain	Routier	Autoroute 150	Autoroute 130
Distance (km)	4,87	17,272	29,545	28,735
Durée (s)	993	1082	1068	1068
Vitesse moyenne (km.h ⁻¹)	17,6	57,5	99,6	96,9

Deux campagnes ont été réalisées. La première campagne a été une campagne test, afin d'optimiser les conditions d'expérimentation, d'analyse et d'observation. Lors de cette première campagne, un véhicule Euro 5 essence a été utilisé. Les émissions ont été collectées sur trois

types de filtres : filtre type QMA en fibre de quartz (Whatman, 47 mm) pour les analyses chimiques (ICP-MS) et filtre type VCTP en polycarbonate (Millipore 0,1 μm) pour la caractérisation morphologique et la microanalyse (observations MEB-EDX). Les tests ont été effectués en suivant trois cycle Artémis : urbain (ArtURB), routier (ArtROAD) et autoroutier (ArtMW). Pour le cycle ArtURB, des prélèvements ont été réalisés à froid (ArtURB F), sans préchauffer le moteur, et à chaud (ArtURB C). Les informations sur la distance, la durée et la vitesse des tests sont présentées **Tableau 18**. Le nombre de cycles cumulé par filtre est présenté **Annexe 1**.

Tableau 18 : Caractéristiques des cycles de conduite appliqués

	Urbain ArtURB	Routier ArtROAD	Autoroutier ArtMW
Distance (km)	4,47	14,7	23,7
Durée (s)	921	862	736
Vitesse moyenne (km.h^{-1})	17	61	116

Les résultats analytiques sur les filtres QMA obtenus suite à cette première campagne de tests, ont montré des concentrations inférieures à la limite de quantification ($< 0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour Pt et Rh. Le dosage de Pd n'étant pas possible dans la matrice des filtres type QMA en fibre de quartz, sans doute à cause de la présence d'éléments interférents (SrO, ArZn, CuAr, ZrO, cf § I.6.1.). Nous avons observé une concentration en Pd de l'ordre de $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans tous les filtres, y compris pour les filtres blanc. Ces filtres ont été individuellement attaqués avec de l'eau régale (2 mL HNO_3 + 6 mL HCl). Nous avons ainsi modifié le protocole d'accumulation à l'échappement pour la deuxième campagne de prélèvement, en changeant le type de filtre et afin de cumuler plus de matière par filtre, nous avons accumulé plus de cycles par filtre. La deuxième campagne de prélèvement mise en œuvre a permis de collecter les émissions pour les véhicules Euro 3 à Euro 5, motorisation essence et diesel (**Tableau 19, Annexe 2**). Le nombre de cycles cumulés par filtre est présenté **Annexe 3**. Les émissions ont été collectées sur deux types de filtres : filtre type QMH en fibre en quartz préalablement rincés avec de l'acide nitrique (Whatman, 47 mm) pour les analyses chimiques et les filtres DGTT en polycarbonate (Millipore 0,2 μm) pour l'observation microscopique.

Tableau 19 : Caractéristiques des véhicules utilisés lors de la deuxième campagne de prélèvement sur le banc à rouleaux

Norme - Année		Essence	Diesel
		km	
Euro 3	2000 - 2001	119 933	57 764
Euro 4	2005 - 2006	66 000	82 373
Euro 5	2009 - 2014	9 620	78 903

II.1.2. Récepteurs environnementaux des EGP

II.1.2.1. Les particules atmosphériques

Deux sites ont été étudiés : un site urbain ouvert et un site urbain confiné. Le choix d'un site confiné permet de s'affranchir de l'influence de paramètres météorologiques tels que le vent et les précipitations.

Site urbain ouvert : le boulevard Victor Hugo à Nantes

Les particules atmosphériques ont été prélevées à l'aide d'un capteur d'air Partisol, équipé d'une tête de prélèvement PM₁₀, placés à 1,8 m de hauteur (prélèvement entre 1,5 et 4 m au-dessus du sol, recommandation d'UNEP/WHO, 1997). Ce Partisol a été installé sur un site urbain, situé boulevard Victor Hugo (47° 12' 10" Nord, 1° 32' 59" Ouest), sur l'île de Nantes (**Figure 9**, **Figure 10 a** et **Figure 11 a**). Ce boulevard présente une voie de circulation à double sens, avec un trafic journalier de 28 775 (Air Pays de la Loire, 2012). Les données sur les EGP associés à la fraction PM₁₀ sont intéressantes car aujourd'hui la fraction PM₁₀ est la seule fraction réglementée, permettant ainsi d'évaluer les risques potentiels d'expositions respiratoires.

La première et la deuxième campagne de prélèvement ont été réalisées en parallèle des campagnes sur banc à rouleau avec des filtres type QMA puis QMH. Ainsi, la problématique du dosage de Pd s'est également posée. Des tests sur d'autres types de filtres ont été réalisés (**Annexe 4**). A l'issue de cette phase de test, nous avons choisi des filtres en nitrate de cellulose (type HAWP, Millipore, 0,45µm). Ainsi, pour la troisième campagne de prélèvement des particules, les filtres type HAWP, ont été utilisés pour les analyses chimiques (cf. II.2.2.). Les particules atmosphériques ont été récupérées sur des filtres en polycarbonate (types VCTP et GHTP) pour des observations microscopiques (MEB-EDX) (cf. II.3.1.).

Les filtres ont été pesés avant et après le prélèvement, et gardés dans un support fermé au dessiccateur. Le débit de prélèvement sur les filtres QMA et QMH est de $16,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, il est de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur les filtres HAWP. Une campagne de prélèvement des particules atmosphériques a aussi été effectuée au cimetière de la Bouteillerie à Nantes (**Figure 9, Figure 10 b et Figure 11 b**) (site de fond urbain utilisé par Air Pays de la Loire), pour la mesure de la pollution du fond urbain. Un préleveur d'air à haut débit (TISCH Environmental, HiVol PM₁₀ Plus, capacité d'injection d'air jusqu'à 60 CFM soit $102 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), avec une tête de prélèvement PM₁₀ à 1,5 m de hauteur, a été utilisé sur ce site. Les particules ont été récoltées sur des filtres (Whatman, filtre papier N°41, 203*254 mm). Il convient de noter que, en raison du fort bruit de l'appareil, nous avons réglé le débit d'air à $48 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.



Figure 9 : Sites de mesure cimetière de la Bouteillerie en haut à droite et du boulevard Victor Hugo en bas à gauche



Figure 10 : Partisols installés sur le boulevard Victor Hugo (a) et préleveur à haut débit installé au Cimetière de la Bouteillerie (b)

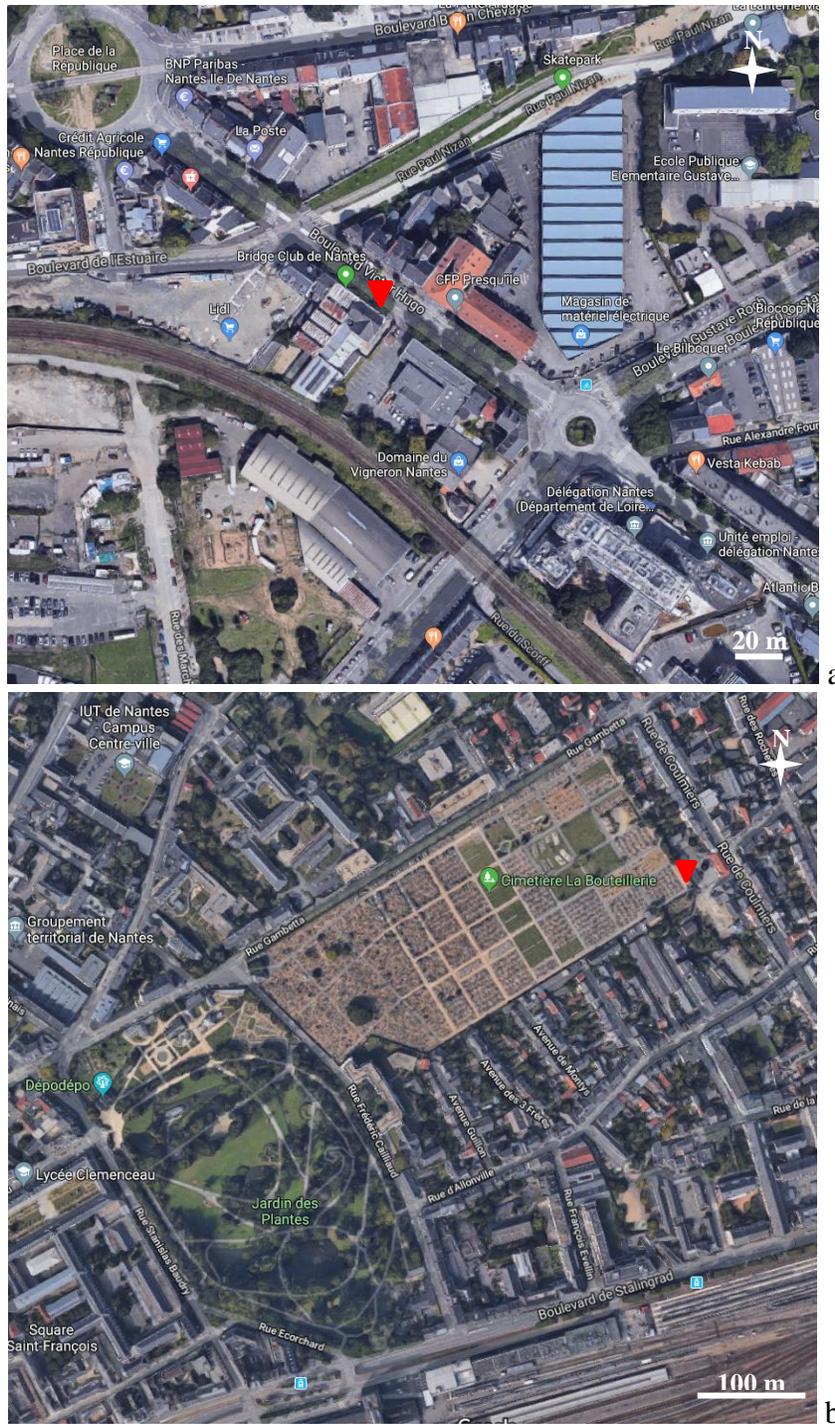


Figure 11 : Sites de mesure boulevard Victor Hugo (a) et cimetière de la Bouteillerie (b) (triangles rouge : emplacement des instruments)

Le trafic et la composition du parc ont été caractérisés pour les deux sens de circulation sur le site urbain du boulevard Victor Hugo en avril et mai 2017. Une caméra a été installée sur chaque sens de circulation pour identifier les plaques minéralogiques et l'heure de passage des

véhicules. Un tube pneumatique a été mis en place sur chaque sens de circulation pour compter les véhicules et pour connaître les conditions de circulation (vitesse et congestion du trafic), avec un pas de mesure toutes les 5 minutes (**Figure 12**). Ces données ont montré que 90% du parc en circulation sur le boulevard Victor Hugo sont des véhicules Euro 3 à Euro 6 (**Figure 13**). Cette répartition du parc automobile est comparable avec le parc Français de 2017.

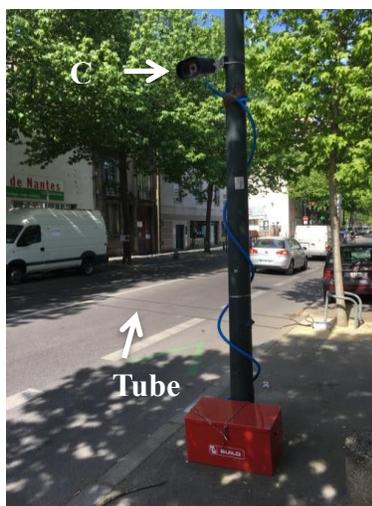


Figure 12 : Dispositif pour la caractérisation du trafic et de sa composition sur le site urbain

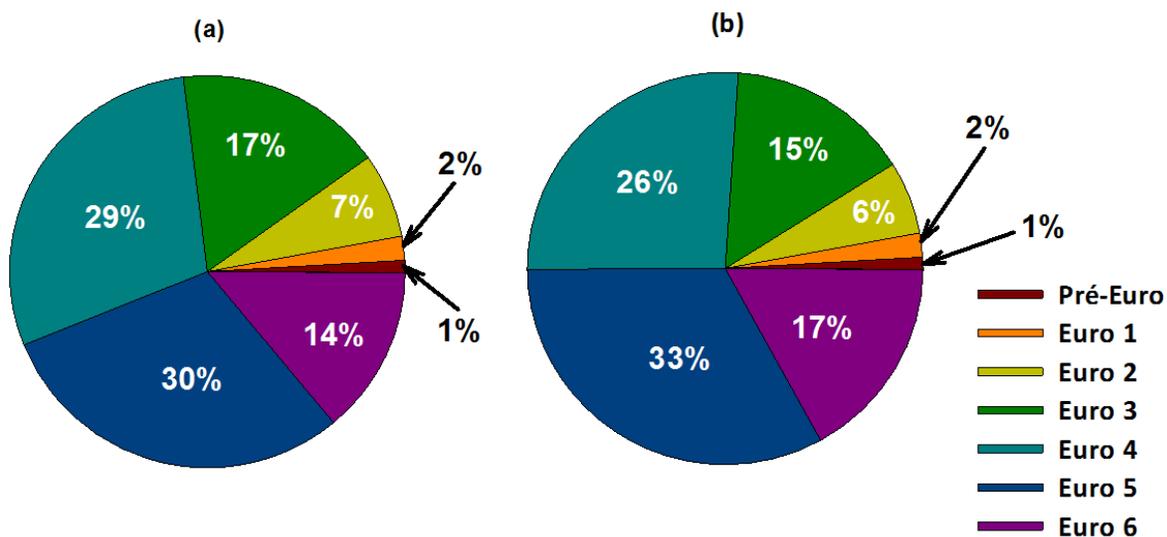


Figure 13. Répartition des véhicules en fonction des normes Euro sur le site du boulevard Victor Hugo à Nantes (Avril - Mai 2017)

Site urbain confiné : tunnel de Nanterre-La Défense à Paris

Nous avons également prélevé les particules atmosphériques sur un site confiné (le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris), pour avoir une vue sur les rejets atmosphériques des véhicules automobiles sans les effets météorologiques (tels que le vent ou les précipitations). Le tunnel de Nanterre-La Défense (48° 53' 55" Nord, 2° 12' 59" est) a un trafic moyen de 100 000 véh.j⁻¹ dans les deux sens de circulation selon le rapport d'AIPCR GT5 (Réseaux Routiers Souterrains Complexes, Rapport partie A). Nous avons effectué quatre campagnes de prélèvement des PM₁₀ avec un Partisol sur les filtres HAWP en août et en juillet 2018 : du 21 au 26 août, du 26 août au 3 juillet, du 3 à 10 juillet et du 10 au 18 juillet.

Le dépôt sec des particules atmosphériques sans les effets du vent et des précipitations a aussi été prélevé en utilisant des préleveurs passifs (système entonnoir, flacon) installés à trois hauteurs différentes ; à 50 cm, à 125 cm et à 200 cm au en juillet 2018 (**Figure 14**).



Figure 14 : Partisol installé dans le tunnel (à gauche) et préleveurs passifs de dépôt sec fixés à différentes hauteurs (à droite)

Nous avons également prélevé des poussières déposées (équivalent à du dépôt sec) sur les chevrons, guidage vers les issues de secours, et sur les appareils installés dans le tunnel lors de la 2^{ème} campagne en juin 2018 (appareils installés pendant 1 mois dans le tunnel). Ces poussières représentent le dépôt sec des particules atmosphériques dans le tunnel (sans les effets du vent et des précipitations). A cause de la faible masse de ces échantillons, nous n'avons pas pu effectuer plusieurs répliqués pour les analyses sur ces échantillons. De plus, la granulométrie n'a pas pu être déterminée.

II.1.2.2. Les poussières

De même que pour l'atmosphère, un site ouvert et un site confiné ont été étudiés.

Site urbain ouvert : le boulevard Victor Hugo à Nantes

Des poussières de chaussée ont été prélevées également boulevard Victor Hugo. Quatre campagnes de prélèvement ont été effectuées (**Tableau 20**). Les prélèvements ont été réalisés au mieux sur les quatre saisons, en fonction de l'absence de précipitations. L'échantillonnage a été réalisé par aspiration à l'aide d'un aspirateur, après brossage. Trois zones ont été prélevées (**Figure 15**). La première zone, VH1-1, a été prélevée, dans le sens nord-sud, au niveau de la piste cyclable, non loin de la station de prélèvement d'Air Pays de la Loire (APdL). La deuxième, VH1-2, a été prélevée dans le sens opposé. Les échantillons des zones VH1-1 et VH1-2 sont des composites constitués par l'aspiration de deux surfaces de 10 m de long et de 1,54 m de large, soit 15,4 m². La troisième zone, VH1-3, est située de part et d'autre de la station de APdL. L'échantillon VH1-3 est un composite constitué à partir des poussières prélevées sur deux zones de 2,6 m de long et 1,85 m de large, soit 4,8 m² sur le trottoir, situées de part et d'autre de la station de suivi de la qualité de l'air d'Air Pays de la Loire (APdL) (**Figure 15**). Ces poussières ont été récupérées pour des analyses physico-chimiques (cf § II.2.) et pour des observations microscopiques (cf § II.3.1.). Les poussières ont été tamisées à 2 mm et stockées dans des flacons en polycarbonate.

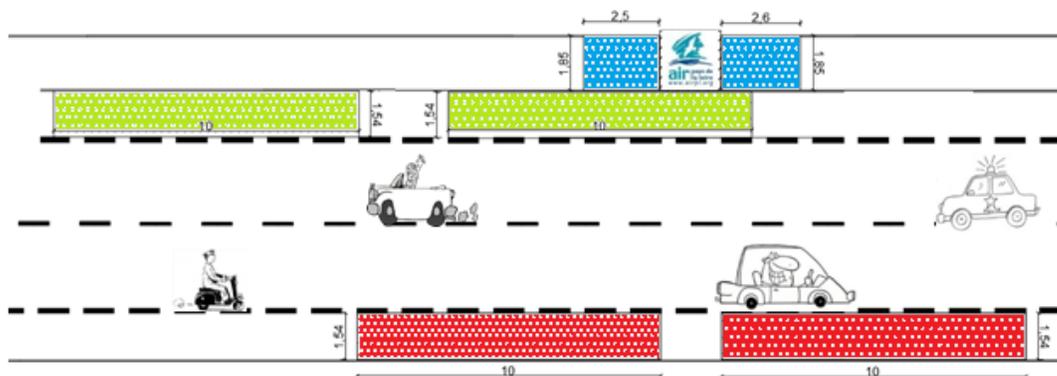


Figure 15 : Localisation des zones de prélèvement ; piste cyclable côté station APdL : vert, piste cyclable de l'autre côté de la rue : rouge, espaces de chaque côté de la station APdL (bleu)

Tableau 20 : Les campagnes de prélèvement de poussière de chaussée.

Date	Référence	Précipitation avant le prélèvement (mm)**
28.06.2016	VH1-1*	0,2 mm le 25
	VH1-2	
	VH1-3	
16.11.2016	VH2-1	1,2 mm le 15
	VH2-2	
	VH2-3	
16.05.2017	VH3-1	0,4 mm le 13
	VH3-2	
	VH3-3	
26.02.2018	VH3-1	1,4 mm le 19
	VH3-2	
	VH3-3	

*Le premier numéro correspond au numéro de la campagne et le deuxième à la zone de prélèvement. Ex : VH1-1 ; première campagne de prélèvement sur la chaussée côté station APdL

** Source <http://www.meteociel.fr>

Site confiné : tunnel de Nanterre-La Défense

Les poussières de chaussée sur le site confiné ont été prélevées dans le tunnel de Nanterre-la Défense. Elles ont également été prélevées après brossage (brosse à main) et aspiration à sec. Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées ; en mai et juillet 2018. Au cours de ces campagnes, les poussières de la chaussée ont été prélevées sur deux zones de la chaussée ; chaque zone ayant une surface de 10 m de long et 1,5 m de large, soit 15 m².

II.1.2.3. Le sol de bord de route

Deux campagnes de prélèvement de sol ont été réalisées. Une première campagne de prélèvement a été réalisée sur une zone enherbée située le long du périphérique de Nantes (N844), sens nord-sud (**Figure 16 et Figure 17 a**). Nous avons travaillé sur trois transects, distants de 26 m. Sur chacun d'entre eux, un prélèvement est effectué, à l'aide d'une bêche, sur cinq points distants de la chaussée de 0,5 - 2,5 - 4 - 5 - 10 m et sur deux profondeurs, soit 0 - 5 cm et 5 - 10 cm (**Annexe 5**). La deuxième campagne a été réalisée sur un site situé non loin du premier, au niveau du centre commercial Leclerc Océane, porte de Rezé (**Figure 16 et Figure 17 b**), sens opposé sud-nord. Il s'agit d'une zone enherbée et pour partie sous couvert végétal.

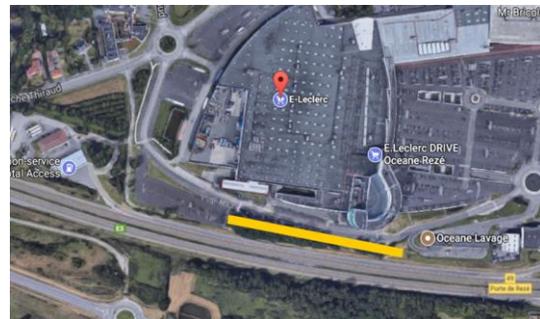
Quatre transects, ont été positionnés, en fonction de l'accès. Au niveau de chaque transect, plusieurs prélèvements ont été réalisés en partant de la glissière de sécurité, et sur une profondeur de 0 - 5 cm et 5 - 10 cm, à l'aide d'une bêche (**Tableau 21**). L'ensemble des échantillons de sol a été séché à l'air libre ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), désaggloméré, tamisé sur un tamis de 2 mm et broyé pour les éventuelles analyses des métaux. Les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la conductivité ont été déterminés, ainsi que les teneurs en ETM et en EGP.



Figure 16 : Localisation des sites de prélèvement pour le sol de bord de route ; triangles rouge



a



b

Figure 17 : Zones de prélèvement (en jaune) des sols de bord de route ; première (a) et deuxième (b) campagne

Tableau 21 : Points de prélèvements de sol sur le deuxième site

Transect	Distance de la chaussée	Profondeur
1	15 - 25 cm	0 - 5 cm, 5 - 10 cm
	50 - 80 cm	
	110 - 140 cm	
	230 - 260 cm	
2	15 - 25 cm	0 - 5 cm
	50 - 80 cm	0 - 5 cm, 5 - 10 cm
	110 - 140 cm	
	230 - 260 cm	
	fossé 640 - 670 cm	
3	15 - 25 cm	0 - 5 cm
	50 - 80 cm	0 - 5 cm, 5 - 10 cm
	100 - 130 cm	
	200 - 230 cm	
	fossé 510 - 540 cm	
4	15 - 25 cm	0 - 5 cm
	50 - 80 cm	0 - 5 cm, 5 - 10 cm
	100 - 130 cm	
	200 - 230 cm	
	530 - 560 cm	
	13 - 13,30 m	

II.1.2.4. Les sédiments de bassin de rétention des eaux pluviales

Les sédiments ont été prélevés dans le bassin de rétention-infiltration de Cheviré (47° 11' 34" N, 1° 36' 48" O). Ce bassin reçoit les eaux de ruissellement issues de la chaussée sud du pont de Cheviré. Ce pont (1 563 m de long et 36 m de large) supporte, sur trois voies dans chaque sens de circulation, un trafic journalier de 91 700 véhicules (trafic routier en Loire Atlantique, 2012). La surface du bassin a été divisée en cinq zones selon l'écoulement de l'eau (CH1 : zone 1, CH2 : zone 2, CH3 : zone 3, CH4 : zone 4 et CH5 : zone 5) (**Annexe 6**). Un échantillon composite a été constitué pour chacune des zones suite aux prélèvements aléatoires de 10 à 16 points, sur la hauteur de la couche de sédiments (**Figure 18**). L'échantillonnage a été fait à l'aide d'une pelle à main. Le composite a été constitué dans des bacs en plastique (précédemment lavés à l'eau du robinet et à l'eau ultra-pure). Les échantillons ont été séchés à l'air libre puis tamisés à 2mm avec un tamis en acier inoxydable avant d'être stockés.

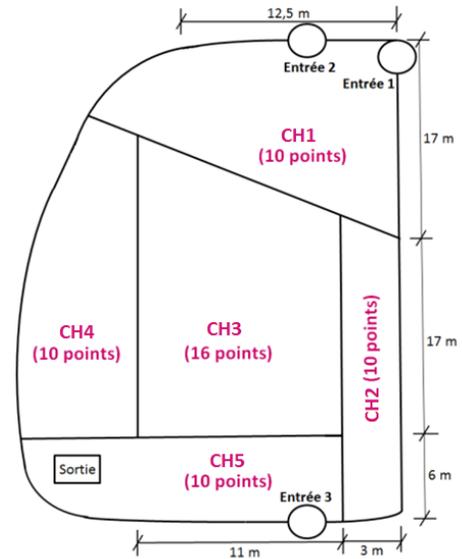


Figure 18 : Bassin de Cheviré et les différentes zones de prélèvement

II.1.2.5. Les eaux de ruissellement

En plus du sédiment, de l'eau de ruissellement de la partie sud du pont de Cheviré a été collectée au niveau de la buse d'entrée du bassin après un évènement pluvieux. Deux prélèvements d'eau ont été faits, en mars 2017 (utilisés ensuite pour les expérimentations batch sur les monolithes) et février 2018 pour avoir une mesure moyenne et plus représentative de la qualité des eaux de ruissellement. Un bac d'environ 30 L a été placé au niveau de la buse d'entrée. L'eau accumulée a été transportée dans deux flacons en polyéthylène de 20 L. Après homogénéisation, un échantillon composite de 2,5 L a été constitué et stocké à 4°C avant analyses.

II.1.3. Matériel de référence

Un échantillon de référence de poussière de chaussée issu d'un tunnel (BCR-723, IRMM Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgique), présentant des valeurs certifiées pour les EGP (**Tableau 22**) a été retenu et utilisé afin de vérifier les protocoles de mise en solution par attaque acide ainsi que le bilan de masse du protocole d'extractions séquentielles. La nature de la matrice de cet échantillon de référence est proche de celles des compartiments environnementaux étudiés dans ce travail, il est donc adapté pour le contrôle de la qualité de procédures utilisées.

Tableau 22 : Valeurs certifiées (\pm écart-type) en EGP du BCR-723

Valeurs certifiées (ng.g^{-1})	Pt	Pd	Rh
BCR-723	$81,3 \pm 2,5$	$6,1 \pm 1,9$	$12,8 \pm 1,3$

L'échantillon de référence certifié BCR-701 (sédiment du lac Orta Piemonte en Italie) a été utilisé pour la validation de la procédure d'extractions séquentielles optimisée (Rauret et al., 2001 ; Pueyo et al., 2001). Il présente des valeurs de concentrations certifiées pour six ETM (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) pour les trois étapes d'extractions séquentielles : F1 = hydro-acido extractible, F2 = réductible, et F3 = oxydable. Les concentrations certifiées pour chaque élément trace, dans chaque étape, ainsi que la somme des concentrations pour les trois étapes sont présentées dans **Tableau 23**. De plus, il a été recommandé dans la littérature de digérer le résidu, obtenu à l'étape 3, avec de l'eau régale. Cela permet d'effectuer un contrôle interne de la procédure d'extraction, en comparant la somme totale des métaux extrait lors des 4 étapes (somme des étapes 1 + 2 + 3 + résidu) avec la concentration obtenue après la digestion à l'eau régale de l'échantillon BCR-701 brut (Rauret et al., 2001, Pueyo et al., 2001). Les valeurs obtenues suite à la digestion du résidu de l'étape 3 et suite à la digestion directe de BCR-701 sont aussi présentées.

Tableau 23 : Teneurs certifiées (mg.kg^{-1}) pour les six métaux traces dans le BCR-701 (d'après Rauret et al., 2001 et Pueyo et al., 2001)

Elément	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Somme des 3 étapes	Attaque eau régale sur le résidu de l'étape 3	Attaque eau régale directe
Cd	$7,34 \pm 0,35$ (14)*	$3,77 \pm 0,28$ (14)	$0,27 \pm 0,06$ (13)	11,38	$0,13 \pm 0,06$ (9)	$11,7 \pm 0,6$ (14)
Cr	$2,26 \pm 0,16$ (14)	$45,7 \pm 2$ (12)	143 ± 7 (12)	191	$62,5 \pm 4,5$ (13)	272 ± 12 (14)
Cu	$49,3 \pm 1,7$ (14)	124 ± 3 (14)	$55,2 \pm 4$ (13)	228,5	$38,5 \pm 6,5$ (14)	275 ± 8 (13)
Ni	$15,4 \pm 0,9$ (13)	$26,6 \pm 1,3$ (12)	$15,3 \pm 0,9$ (13)	57,3	$41,4 \pm 2,7$ (11)	103 ± 3 (12)
Pb	$3,18 \pm 0,21$ (14)	126 ± 3 (11)	$9,3 \pm 2$ (12)	138,5	11 ± 3 (14)	143 ± 3 (14)
Zn	205 ± 6 (14)	114 ± 5 (12)	$45,7 \pm 4$ (11)	364,7	95 ± 8 (13)	454 ± 12 (12)

*Les chiffres entre parenthèse correspondent au nombre des données acceptées dans la détermination des valeurs moyennes et de l'incertitude (Rauret et al., 2001).

II.2. Techniques et protocoles expérimentaux

Les expérimentations ont été réalisées avec des réactifs de qualité analytique. Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure (EUP) produite avec un système Millipore Milli-Q Integral 3, qui présente une résistivité de 18,2 M Ω .cm. L'ensemble de la verrerie a été lavé en machine et rincé ensuite à l'eau ultra pure ; un rinçage avec une solution de 1 à 5 % d'HNO₃ a aussi été effectué dans les cas nécessaires. Les réacteurs en téflon de micro-onde ont été lavés après chaque usage, suivi d'un programme de 30 minutes à 140 °C au four micro-onde, avec 10 mL d'HNO₃ 65%.

II.2.1. Caractérisation physico-chimiques

II.2.1.1. pH_{eau}

Le pH a été déterminé suivant la norme NF ISO 150 10390 (AFNOR, 2005), pour les échantillons de monolithes, poussière, sédiment et sol. Cinq mL de l'échantillon non-broyé sont mis en suspension dans 25 mL d'eau ultra pure (EUP) et agités pendant 1h. Le pH est ensuite mesuré après un temps de repos de 1 h à l'aide d'un pH-mètre Tim900 titralab (Radiometer Analytical). Le pH des échantillons aqueux (l'eau de ruissellement par exemple) est directement mesuré.

La mesure s'effectue sous agitation et après stabilisation. Un contrôle qualité interne (CQI) pour chaque mesure de pH des échantillons est fait à l'aide d'une «solution CQI» avec un pH connu de 6.

II.2.1.2. Conductivité

La conductivité a été déterminée suivant la norme NF 150 11265(AFNOR, 1995). Cinq g d'échantillon solide (les échantillons de monolithes, poussière, sédiment et sol) brut non-broyé sont mis en suspension dans 25 mL d'EUP et agités pendant 30 min puis filtrés sur papier filtre « Wattman n°41 ». Les échantillons aqueux (l'eau de ruissellement par exemple) sont directement filtrés sur papier filtre n°41. La conductivité du filtrat est mesurée à l'aide d'un conductimètre CDM210 meterlab (Radiometer Analytical). La sonde est étalonnée à l'aide d'une solution de KCl à 10⁻² moles dont la conductivité est de 1413 μ S.cm⁻¹ à 25°C. La conductivité étant dépendant de la température il est donc indispensable de faire une correction de chaque mesure

en utilisant des abaques. La lecture se fait après stabilisation. L'unité de mesure communément utilisée est le Siemens ($S.cm^{-1}$) indiqué ici en micro siemens/cm ($\mu S.cm^{-1}$) (eau ultra pure = 0,055 $\mu S.cm^{-1}$).

II.2.1.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique a été déterminée par la méthode au chlorure de cobalthexammine ($Co(NH_3)_6Cl_3$), en suivant la norme NFX31 - 130 (AFNOR, décembre 1999). 5 g d'échantillon solide brut non-broyé (monolithe, poussières, sédiment, sol) sont mis en suspension dans 50 mL d'une solution mère de chlorure de cobalthexammine à 0,0166 mol L^{-1} et agités pendant 1h puis filtrés aussitôt (0,45 μm , filtre polypropylène - Whatman). La suspension est ensuite dosée à l'aide d'un spectrophotomètre (Cary 300 Scan, UV-Visible spectrophotomètre) à la longueur d'onde de 475 nm.

II.2.1.4. Teneur en carbone organique

La teneur en carbone organique total (COT) a été déterminée, par la méthode au dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en suivant la norme NF ISO 14235 (AFNOR, 1998). La prise d'essai de la fraction inférieure à 2 mm broyée (< 250 μm) a été introduite dans un tube de minéralisation de COT avec 5 mL de la solution de dichromate de potassium à 0,27 mol L^{-1} et 7,5 mL d'acide sulfurique (95 - 97 %). Les tubes sont ensuite chauffés à 135°C pendant 30 minutes dans un bloc chauffant préchauffé, puis refroidis rapidement en utilisant un bain d'eau. Après un temps de repos de 12 à 24h, le surnageant est transféré dans des fioles jaugées de 100 mL et ajusté au trait de jauge avec de l'EUP. Les solutions sont analysées au spectrophotomètre (Cary 300 Scan, UV-Visible spectrophotometer) à la longueur d'onde de 585 nm. Le dosage se fait à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie à partir de glucose, qui suit le même protocole que l'échantillon.

II.2.1.5. Matières en suspension

Les matières en suspension (MES) sont mesurées selon les normes NF EN 872 (indice de classement T 90-105) et NF T 90-105-2. La définition ISO des matières en suspension (Afnor, 1999) indique qu'il s'agit des « matières éliminées par filtration ou centrifugation dans des conditions définies ». La distinction des MES dans les échantillons d'eaux de ruissellement est

faite par pesée avant et après filtration au travers de filtres AP2004700 en fibres de verre de diamètre 20 mm. Les concentrations en MES sont exprimées en mg.L^{-1} .

II.2.2. Détermination des teneurs totales en éléments

La mise en solution des échantillons doit être adaptée au type de matériau à traiter et aux éléments recherchés.

II.2.2.1. Détermination des teneurs totales en éléments traces et majeurs

La quantification des teneurs totales en éléments traces et majeurs dans l'échantillon nécessite une mise en solution totale. Une masse de 0,5 g d'échantillon solide (Monolithe, poussières, sédiment, sol) broyé et séché à 105 °C, puis calciné à 550°C, sont introduits dans des creusets en téflons avec 10 mL d'acide fluorhydrique (HF) concentré (47 - 51%) et 3,5 mL d'acide perchlorique (HClO_4 , supra-pur 65%) en suivant la norme NF X 31-147 (AFNOR, juillet 1996). La suspension est placée sur une plaque chauffante à 160 °C jusqu'à réduction totale du volume. Le résidu sec est mis en contact à froid avec 1 mL de HNO_3 (supra-pur 65%) pendant une demi-heure, puis doucement chauffé pendant une heure à 80°C sur une plaque chauffante après ajout de 20 mL d'EUP. Le minéralisat est ensuite filtré (filtre Watman n°45) dans des fioles jaugées de 100 mL et complété avec de l'EUP. La quantification des éléments traces et majeurs a été réalisée, en fonction des concentrations rencontrées soit à l'aide d'un spectromètre d'émission optique (ICP-OES, Agilent Technologies 720ES simultané axial) ou à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un plasma à couplage inductif (ICP-MS/MS ; Agilent ICP-MS/MS 8900-QQQ).

Concernant l'analyse des échantillons d'eau (eau de ruissellement), les teneurs des ETM et les EM ont été mesurés dans les fractions dissoute et particulaire. Pour déterminer les éléments sous forme dissoute dans les échantillons d'eau, 100 mL de l'eau sont versés dans un système de filtration en polycarbonate équipé d'un filtre Millipore HAWP0047 de 0,45 μm . Le filtrat est versé dans un tube en polyéthylène de 100 mL et acidifié à 0,5 mL d'acide nitrique supra pur (HNO_3), puis conservé au réfrigérateur. Pour déterminer la teneur particulaire en éléments, le filtre Millipore HAWP0047 est récupéré après la filtration précédent, séché et attaqué par HF, HClO_4 et HNO_3 selon la même procédure mentionnée pour les échantillons solides.

II.2.2.2. Détermination des teneurs totales en EGP

Nous avons effectué une mise en solution à l'eau régale. Une prise de 0,5 g de l'échantillon solide broyé (monolithe, poussières, sédiments, sol) sont introduits dans des réacteurs en téflon avec 2 mL d'acide nitrique (65%) et 6 mL d'acide chlorhydrique (30%). Les filtres obtenus lors des tests sur le banc à rouleaux pour le prélèvement de gaz d'échappement, les filtres obtenus lors des prélèvements des PM₁₀, ainsi que les échantillons de dépôt sec prélevés dans le tunnel, sont directement introduits dans les réacteurs en téflon avec 8 mL d'eau régale; un ou plusieurs filtres sont pliés et placés dans les réacteurs selon l'objectif. Les filtres en papier obtenus lors des prélèvements des PM₁₀ avec le préleveur high volume dans le cimetière ont été premièrement calcinés dans le four à 450°C, le résidu a ensuite été placé dans les réacteurs en téflon avec 8mL d'eau régale. L'échantillon est laissé en contact avec l'eau régale pendant 24h. La minéralisation est réalisée à l'aide d'un four micro-ondes (MARS, CEM Corporation) en suivant un programme en température :

- Une montée à 180°C, en 45 min
- Un palier de 45 min à 180°C
- Refroidissement en 15 min

Le minéralisât est filtré sur papier filtre « Wattman n°40 » et amené à un volume final de 50 mL avec de l'EUP. Un blanc et l'échantillon de référence (BCR-723) sont inclus dans chaque série d'analyse.

Les échantillons d'eaux sont donc soumis à une minéralisation des fractions dissoute et particulaire et à une mise en solution des EGP. Pour déterminer les EGP sous forme dissoute dans les échantillons d'eau, 100 mL de l'eau sont filtrés sur les filtres Millipore HAWP0047 de 0,45µm et acidifiés à 0,5 mL d'HNO₃ distillé (cf II.2.2.). Pour déterminer la teneur particulaire en EGP, le filtre Millipore est récupéré après cette filtration, séché et attaqué par eau régale avec une digestion au micro-ondes comme mentionné plus haut.

Le dosage des EGP est réalisé avec d'un ICP-MS/MS (Agilent ICP-MS/MS 8900-QQQ) (**Tableau 24**).

Tableau 24 : Conditions d'opération de l'ICP-MS/MS triple quadripôle pour le dosage des EGP

Débit gaz plasmagène (Plasma Flow)	15 L.min ⁻¹
Débit gaz auxiliaire (Auxiliary Flow)	1 L.min ⁻¹
Débit de nébulisation (Nebulizer Flow)	0,77 L.min ⁻¹
Sampling Depth	10 mm
Puissance (Power)	1550 W
Vitesse de pompe (Pump rate)	0,10 rps
Stabilization delay	5s
Analysis Type	Quantitatif
Acquisition type	Spectrum
Mode de balayage	MS/MS
Réplicats/échantillon	3
Scans/replicates	20

Les différents débits de gaz des deux gaz dans la cellule de collision et la cellule de réaction sont :

He (100%) : 1 mL.min⁻¹

NH₃ (10%) - He (90%) : 3 mL.min⁻¹

L'indium (In¹⁰⁵) a été choisi comme l'étalon interne pour l'analyse des EGP. Les isotopes recherchés sont ¹⁹⁴⁻²²⁸Pt, ¹⁰⁵Pd et ¹⁰³Rh, car ils sont les plus abondants et ont peu d'interférences. La précision analytique a été déterminée à partir du coefficient de variation (CV), défini comme étant l'écart-type divisé par la valeur moyenne, et a été calculée séparément pour (i) les mesures instrumentales et (ii) le procédé global. Cette précision pour chaque élément est calculée selon les mesures sur l'échantillon CQI. Elle est considérée égale à deux fois le coefficient de variation de la mesure de l'élément (présenté en pourcentage). Selon ces critères, nous avons une précision de 11 % pour la mesure de Pt et de Rh et 12 % pour la mesure de Pd (**Tableau 25**). La limite de quantification de l'instrument a été estimée à 3 fois l'écart-type du blanc (SD, Standard Deviation) soient : Pt et Pd = 0,05 µg.L⁻¹, Rh = 0,005 µg.L⁻¹.

Tableau 25 : Contrôle de la qualité

	194 - 228 Pt	105 - 105 Pd	103-103 Rh
Concentrations de l'échantillon CQI ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1		
Concentrations mesurées (moy \pm écartype en $\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,02 \pm 0,05	1,03 \pm 0,06	1,01 \pm 0,05
Incertitude de mesure ($2 \times \text{CV}$)	10,51 %	12,43 %	10,72 %
N° d'essais	35	16	16

Ces réglages ont ensuite été utilisés pour déterminer les teneurs en Pd, Rh et Pt dans le matériau de référence certifié, le BCR-723 (**Tableau 26**).

Tableau 26 : Concentration des EGP dans l'échantillon de référence certifié (BCR-723)

	194-228 Pt	105-105 Pd	103-103 Rh
Valeurs certifiées ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	81,3 \pm 2,5	6,1 \pm 1,9	12,8 \pm 1,3
Valeurs mesurées ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	76,79 \pm 8,24	7,66 \pm 1,28	13,15 \pm 1,1
Incertitude de mesure ($2 \times \text{CV}$)	21,45 %	33,41 %	16,68 %
N° d'essais	31	42	50
Recouvrement	94,5 %	125,5 %	102,8 %

II.3. Evaluation de la distribution des éléments du groupe du platine

II.3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise la technique d'imagerie des photons X et nous fournit une cartographie élémentaire de la zone analysée. Les observations au MEB permettent d'une part de caractériser la morphologie et l'état de surface des échantillons et d'autre part d'obtenir une caractérisation chimique. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi SU5000, équipé d'un détecteur EDX silicium drift detector couplé à un système EDX Quantax 200 (SDD). Le logiciel ESPRIT 2 (Microanalysis Software, Bruker Quantax) a été utilisé pour des analyses chimiques.

Préparation des échantillons

Les monolithes ont été coupés sous forme de cube d'environ 1 cm de côté. Avant observations, ils ont été lavés successivement dans l'hexane, le chlorure d'hydrogène (H_2Cl_2) et l'acétone, afin d'éliminer le carbone suie fortement présent à la surface de ceux-ci. Les blocs sont

ensuite collés sur le porte échantillon à l'aide d'une pâte de carbone. Les sédiments et les poussières de chaussée ont été pressés (presse hydraulique, Specac) sous forme de pastilles puis collés sur un scotch carbone double-face ou simplement dispersés sur un scotch carbone, qui est ensuite collé sur un porte d'échantillon. Une métallisation préalable de la surface, au carbone ou à l'or, est nécessaire, car les échantillons étudiés ne sont pas conducteurs des électrons et ne permettent donc pas un bon écoulement des charges électriques. De plus, un vernis d'argent est utilisé pour créer un pont entre la surface métallisée de l'échantillon et le support échantillon/microscope, afin de favoriser l'évacuation des charges électriques. Les filtres en polycarbonate ont été fixés sur le support avec du vernis à ongles sans métallisation; l'observation sur les filtres est effectuée en basse tension.

II.3.2. Distribution des platinoïdes en fonction de la granulométrie

Le fractionnement granulométrique a été effectué sur les poussières de chaussée et les sédiments, initialement tamisés à 2 mm. Il a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse à vibration (Analysette 3 FRITSCH) équipée de sept tamis en inox, montés en colonne, avec les seuils de coupures suivants : 36 μm , 63 μm , 125 μm , 250 μm , 0,5 mm, 1 mm et 2 mm. Les conditions appliquées sont :

- Temps : 10 min
- Amplitude : 1,7 mm
- Intervalle entre chaque vibration : 3 s

Les profils granulométriques ainsi obtenus sont : 1000 - 2000 μm (texture granuleuse / sables très grossiers), 500 - 1000 μm (sable grossier), 250 - 500 μm (sables moyens), 125 - 250 μm (sable fin), 63 - 125 μm (sable très fin), 36 - 63 μm (limon et argile) et inférieur à 36 μm (limon et argile). La fraction restante sur chaque tamis est ensuite pesée (balance Mettler PC 4400, $\pm 0,1$ g) et stockée dans des flacons en polyéthylène avant analyse. Pour chaque fraction obtenue, les teneurs en EGP ont été déterminées selon le protocole présenté § II.2.2. Par ailleurs, certaines fractions ont été observées au MEB.

II.3.3. Les extractions séquentielles

La répartition des EGP dans les sédiments de bassin, les poussières de chaussée du site urbain et du tunnel a été étudiée en suivant le schéma modifié d'extractions séquentielles du Bureau Communautaire de Référence (**Tableau 27**). Les solutions utilisées pour ces extractions sont les suivantes :

Solution A : acide acétique (CH_3COOH) à $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 2,5$

Solution B : chlorure d'hydroxylamine (NH_2OH , HCL) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 1,5$

Solution C : peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 2 - 3$

Solution D : acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) à 1 mol.L^{-1} à $\text{pH} = 2$

Les ajustements du pH sont effectués par HNO_3 distillé. Les extractions sont réalisées sur une prise d'essai d'échantillon sec non broyé dans des tubes en polyéthylène de 55 mL. Un essai à blanc est réalisé pour chaque série. Les extractions ont également été réalisées avec les échantillons certifiés BCR-723 et BCR-701. Trois répliqués sont effectués pour chaque échantillon. Les différentes étapes des extractions séquentielles sont décrites ci-dessous :

1^{er} étape : 1 g d'échantillon sont introduits dans un flacon avec 40 mL de solution A. La suspension est agitée pendant 16 heures à $30 \text{ tours.min}^{-1}$, à température ambiante. Après centrifugation (20 min à $3000 \text{ tours.min}^{-1}$) le surnageant est filtré (filtre type HAWP, en nitrate de cellulose, Millipore $0,45\mu\text{m}$). La centrifugation a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse (Jouan G4.11). Le résidu est lavé 2 fois avec 20 mL d'EUP. Pour chaque lavage, l'ensemble est agité pendant 15 min (à $30 \text{ tours.min}^{-1}$) avant d'être séparé par centrifugation (20 min à $3000 \text{ tours.min}^{-1}$). Le résidu solide est conservé pour l'étape suivante.

2^{ème} étape : 40 mL de la solution B sont rajoutés au résidu issu de l'étape 1. L'ensemble est agité pendant 16 heures, à $30 \text{ tours.min}^{-1}$. Le procédé est le même jusqu'à obtention du résidu.

3^{ème} étape : 10 mL de la solution C sont ajoutés au résidu obtenu à l'étape précédente, par petites quantités pour éviter les réactions violentes. L'échantillon est couvert avec un verre de montre et laissé à température ambiante pendant 1 h. Ensuite le mélange est porté à $85 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h (bain marie) jusqu'à réduction du volume à quelques mL. 10 mL de solution C sont de nouveau ajoutés et l'étape d'évaporation est renouvelée. 50 mL de la solution D sont introduits dans un flacon. Le mélange obtenu est agité pendant 16 h puis centrifugé comme précédemment. Le procédé est ensuite le même jusqu'à obtention du résidu.

4^{ème} étape : le résidu obtenu à l'étape 3 est séché à 105°C avant mise en solution (cf § II.2.2.2.).

Les solutions obtenues après filtration sont analysées par ICP-MS.

Tableau 27 : Schéma d'extraction séquentielle du BCR

Réactifs	Phases supposées extraites	Terminologie (Spéciation)
Acide acétique*	Métaux présents dans la phase hydro/acido-soluble (AcOH) et liée aux carbonates	Hydro/acido-soluble ou échangeable
Chlorure d'hydroxylamine*	Métaux présents dans la phase réductible et liés aux oxydes/hydroxydes de Fer (Fe) et Manganèse (Mn)	Oxydes de Fe et de Mn
Peroxyde d'hydrogène, puis acétate d'ammonium*	Métaux présents dans la phase oxydable et liés à la matière organique	Organique
Eau régale : 2 mL HNO ₃ et 6 mL HCl	EGP présents dans la phase résiduelle	Résiduelle

*Source : Sahuquillo et al., 1999 ; Rauret et al., 1999

Deux échantillons de référence ont été utilisés pour chaque série d'extractions séquentielles, le BCR-701 et le BCR-723. Le BCR-701 a des valeurs certifiées pour les ETM, pour les quatre étapes d'extractions séquentielles. Cela permet de valider la procédure d'extractions en comparant nos résultats pour les ETM extraits avec les valeurs certifiées. Le BCR-723 a des valeurs certifiées pour les EGP après attaque à l'eau régale (cf. § II.2.2.). Cela permet de vérifier la procédure d'extraction en comparant les résultats de la somme des EGP extraits au cours des quatre étapes avec les valeurs totales certifiées des EGP. Les valeurs certifiées des ETM (mg.kg⁻¹) dans l'échantillon de référence BCR-701 sont présentées **Tableau 28**.

Tableau 28 : Teneurs certifiées des ETM (mg.kg⁻¹) dans l'échantillon de référence BCR-701 (d'après Rauret et al., 2001 et Pueyo et al., 2001)

Elément	F1	F2	F3	F4	F1+2+3+4
Cd	7,34 ± 0,35	3,77 ± 0,28	0,27 ± 0,06	0,13 ± 0,06	12
Cr	2,26 ± 0,16	45,7 ± 2	143 ± 7	62,5 ± 4,5	253
Cu	49,3 ± 1,7	124 ± 3	55,2 ± 4	38,5 ± 6,5	267
Ni	15,4 ± 0,9	26,6 ± 1,3	15,3 ± 0,9	41,4 ± 2,7	99
Pb	3,18 ± 0,21	126 ± 3	9,3 ± 2	11 ± 3	149
Zn	205 ± 6	114 ± 5	45,7 ± 4	95 ± 8	460

Lors de la première série d'extractions séquentielles, les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur que les valeurs certifiées, sauf pour Cu (**Tableau 29**). La teneur retrouvée au cours de la 2^{ème} étape est plus faible que la valeur certifiée (76 mg.kg⁻¹ au lieu de 124 mg.kg⁻¹) et la concentration trouvée au cours de la 3^{ème} étape est plus élevée que la valeur certifiée (87 mg.kg⁻¹ au lieu de 55 mg.kg⁻¹). Il semblerait que Cu dans la phase réductible n'ait pas été extrait totalement et que l'autre partie ait été extraite pendant l'étape suivante (dans la phase organique).

Tableau 29 : Teneurs en ETM (mg.kg⁻¹) dans l'échantillon de référence BCR-701 lors de la première série d'extractions séquentielles

Elément	F1	F2	F3	F4	F1+2+3+4
Cd	6,72 ± 1,27	3,19 ± 0,38	0,44 ± 0,11	0,23 ± 0,06	11
Cr	2,88 ± 0,18	35,71 ± 4,76	151,11 ± 21,46	69,65 ± 18,56	259
Cu	50,23 ± 1,93	76,39 ± 11,71	86,60 ± 16,91	44,02 ± 9,81	257
Ni	13,87 ± 0,10	21,54 ± 1,36	14,31 ± 0,28	43,45 ± 10,37	93
Pb	2,66 ± 0,53	111,52 ± 15,44	11,76 ± 0,44	14,68 ± 4,14	141
Zn	189,09 ± 10,04	98,63 ± 6,64	39,81 ± 3,11	104,51 ± 19,56	432

Lors de la deuxième série d'extractions séquentielles, Cu, Pb et Zn ont présenté des écarts par rapport aux valeurs certifiées dans le BCR-701 (**Tableau 30**), notamment pour la fraction F3 dite réductible. La concentration trouvée pour Cu à l'étape 3 était 86 mg.kg⁻¹ au lieu de la valeur certifiée de 55 mg.kg⁻¹. Pb n'était pas détectable lors de la 1^{ère} étape bien qu'il ait une valeur certifiée de 3 mg.kg⁻¹ pour cette étape. En revanche, la concentration mesurée lors de l'étape 3 était de 16 mg.kg⁻¹ au lieu de 9 mg.kg⁻¹. La concentration en Zn est aussi plus forte à l'étape 3 : 58 mg.kg⁻¹ au lieu de la valeur certifiée de 46 mg.kg⁻¹. Malgré ces écarts, les informations de distribution des ETM entre les différentes fractions sont retrouvées.

Tableau 30 : Teneurs en ETM (mg.kg⁻¹) dans l'échantillon de référence BCR-701 lors de la 2^{ème} série d'extractions séquentielles

Elément	F1	F2	F3	F4	F1+2+3+4
Cd	7,15 ± 0,11	3,92 ± 0,22	0,32 ± 0,004	-	11
Cr	2,85 ± 0,003	44,46 ± 1,91	136,85 ± 20,41	67,48 ± 4,52	252
Cu	48,7 ± 0,3	100,20 ± 4,28	86,34 ± 11,54	18,71 ± 3,80	254
Ni	15,10 ± 0,04	26,75 ± 1,33	18,90 ± 0,72	32,10 ± 3,73	93
Pb	-	125 ± 5	15,54 ± 0,43	6,08 ± 0,86	147
Zn	200 ± 2	121 ± 6	57,53 ± 2,40	79,68 ± 11,70	458

Concernant les EGP, la procédure d'extraction a été vérifiée en comparant la quantité totale des EGP extraits dans l'échantillon de référence BCR-723 après les quatre étapes avec les teneurs certifiées des EGP dans celui-ci (**Tableau 31**). La somme des EGP extraits au cours des quatre étapes dans le BCR-723 est en accord avec les concentrations totales certifiées de ces éléments (**Tableau 32** et **Tableau 33**). Nous pouvons donc conclure que l'extraction des EGP est efficacement effectuée lors de nos essais d'extractions séquentielles.

Tableau 31 : Teneurs des EGP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) trouvées dans l'échantillon de référence BCR-723

BCR-723	Rh	Pd	Pt
Valeurs certifiées	12,8 ± 1,3	6,1 ± 1,9	81 ± 2,5
Valeurs retrouvés (F1+2+3+4)	14,22	7,03	72,56

Tableau 32 : Teneurs moyennes des EGP dans l'échantillon de référence BCR-723 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans chaque fraction

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	0,40 ± 0,02	2,93 ± 0,19	2,86 ± 0,53
F2: Réductible	-	-	-
F3: Organique	2,82 ± 0,03	-	7,70 ± 0,42
F4: Résiduelle	11 ± 0,11	4,1 ± 0,17	62 ± 0,38

Tableau 33 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut de référence BCR-723

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	3,15	39,25	3,52
F2: Réductible	-	-	-
F3: Organique	22,01	-	9,48
F4: Résiduelle	85,53	67,38	76,28
Recouvrement (F1+2+3+4)	110,69	106,63	89,28

II.3.4. Mobilisation des éléments du groupe du platine en présence de molécules organiques

Le bassin de Cheviré, présenté précédemment (cf § II.1.2.4.), accueille une végétation composée de hautes herbes relativement denses voir d'arbustes et d'arbres en reprise. Ainsi, au travers d'expériences en flacons, l'objectif est d'étudier la mobilité des EGP arrivant dans le

bassin, en présence de molécules organiques pouvant être relarguées par la végétation. Ainsi, afin d'évaluer cette mobilité, des expériences en milieu statique ont été mises en place. Pour ces expériences en flacons, des molécules organiques modèles ont été choisies : l'acide citrique et la L-cystéine. Ces deux molécules présentent des groupements fonctionnels différents : carboxylique et thiol.

Les monolithes, présentés en § II.1.1.1., ont été concassés à la main (mortier et pilon). Ils ont été mis en contact, dans des tubes en polypropylène, avec une solution d'acide citrique ($C_6H_8O_7$, Merck) ou de L-cystéine ($C_3H_7NO_2S$, Merck) 20 mmol.L^{-1} , ainsi qu'avec l'eau de ruissellement issue du pont de Chevire, avec un rapport solide : liquide de 1 : 10. Les expérimentations ont été réalisées aux conditions de pH présentées **Tableau 34**. Les suspensions avec l'acide citrique et la L-cystéine ont été ajustées au pH du sédiment du bassin ($pH_{\text{eau}} = 6,7$), avec HNO_3 ou $NaOH$. Une série a également été effectuée au pH de la solution d'acide citrique, soit $pH = 2,5$. Dans le cas de l'eau de ruissellement, il n'y a pas eu de modifications du pH. Une solution à 20 mM de chacune de ces molécules a été préparée avec l'eau ultra pure.

Les suspensions sont agitées, à température ambiante ($20^\circ C$), au moyen d'un agitateur rotatif (GFL 3040, $10 \text{ tours.min}^{-1}$). A des intervalles de temps de 1 h, 8 h, 24 h, 48 h, 4 jours, 8 jours (temps basés sur la vidange du bassin de Chevire), les échantillons sont filtrés (filtre HAWP en nitrate de cellulose, Millipore $0,45\mu m$) puis stockés à $4^\circ C$ avant analyse. Une partie du filtrat est utilisée pour mesurer les paramètres physico-chimiques (pH et conductivité) et l'autre partie est destinée aux analyses suivantes : composition chimique déterminée par chromatographie ionique et ICP-MS. Trois réplicats sont effectués pour chaque temps.

Tableau 34 : Variations de pH dans les suspensions

Solutions	Eau de ruissellement	Acide citrique		L-cystéine
pH initial	7,9	2,5	6,7	6,7
pH final	Cat* A, pH = 7,5 Cat B, pH = 7,2 Cat C, pH = 3,9	Cat A, pH = 3,5 Cat B, pH = 3,4 Cat C, pH = 2,8	Cat A, pH = 6,8 Cat B, pH = 6,8 Cat C, pH = 6,9	Cat A, pH = 6,6 Cat B, pH = 6,5 Cat C, pH = 6,7

*Cat= catalyseur

II.4. Evaluation des incertitudes

Comme dans toute étude environnementale, les résultats issus des expérimentations présentées précédemment présentent de nombreuses incertitudes, que ce soit au niveau du prélèvement ou de l'analyse. En effet, l'évaluation de la concentration d'une substance dépend non seulement de la méthode d'analyse mais également de la collecte de l'échantillon et du stockage. On peut néanmoins souligner qu'afin de réduire ces incertitudes, toutes les précautions ont été prises dans le cadre de ce travail pour s'assurer de la qualité non seulement des analyses mais aussi des prélèvements.

Seules les incertitudes analytiques ont été quantifiées; toutefois quelques sources potentielles d'incertitudes non prises en compte sont listées ci-dessous pour les différentes catégories d'échantillons.

II.4.1. Incertitudes liées à la collecte et à la conservation des échantillons

Les monolithes. Les monolithes sont concassés et broyés pour la détermination des EGP mais le matériau est hétérogène. Une incertitude sur la représentativité des échantillons de monolithes serait donc à prendre en compte.

Les gaz à l'échappement. Les gaz prélevés subissent une dilution avant d'être analysés, ce qui est susceptible d'induire des erreurs de mesure qui n'ont pas été quantifiées.

Les particules atmosphériques. Les variations du débit d'air prélevé par les Partisols et les préleveurs haut débit peuvent être à l'origine d'incertitudes sur le volume d'air collecté. Cependant les débits sont contrôlés (avec les paramètres définis pour l'appareil) afin de vérifier d'éventuels écarts ce qui minimise les risques.

Les poussières de chaussée et de tunnel. Comme décrit au paragraphe II.1.2.2, les poussières (sites ouvert et fermé) sont collectées par aspiration, après un brossage soigneux qui ne garantit cependant pas une efficacité totale de collecte. Des échantillons composites sont réalisés mais ne permettent pas de s'affranchir totalement de l'hétérogénéité des poussières et donc de la représentativité des prélèvements.

Les sols. Les sols de bord de route ont été prélevés à différentes distances de la route et sur deux profondeurs. Une incertitude liée à l'hétérogénéité et la représentativité des échantillons existe.

Les sédiments. Les sédiments du bassin de Cheviré sont très hétérogènes. Pour réduire l'incertitude liée à cette hétérogénéité, cinq zones ont été échantillonnées et des échantillons composites ont été réalisés. Malgré tout, la question de la représentativité de l'échantillonnage peut se poser.

Les eaux de ruissellement. La grande variabilité de la qualité des eaux pluviales est connue et nous ne disposons que de deux prélèvements ponctuels pour estimer les concentrations dans ces eaux ce qui pourrait laisser craindre un manque de représentativité de nos échantillons. Toutefois, il convient de souligner que la variabilité des concentrations de ces eaux est sans doute limitée ici en raison de la source d'apport quasi unique (trafic sur le pont de Cheviré et érosion des glissières de sécurité) et constante tout au long de l'année.

Une incertitude liée à la conservation des échantillons, qu'il n'est pas toujours possible d'analyser le jour même, devrait aussi être prise en compte. Les échantillons d'eaux sont conservés à 4°C avant d'être analysés rapidement et de limiter le plus possible les risques de dégradation.

II.4.2. Incertitudes analytiques

Au sein du Laboratoire Eau et Environnement une procédure qualité est mise en place afin de garantir la qualité des analyses effectuées sur les différentes matrices environnementales. Elle repose sur des essais inter-laboratoires gérés par l'organisme d'essai A.G.L.A.E. (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement) d'une part et sur des essais internes au laboratoire, grâce aux CQI, d'autre part.

Pour ce qui concerne ce travail de thèse, dans la plupart des cas, les analyses ont été réalisées en triplicats ce qui a permis de déterminer des écart-types sur les concentrations. De plus, des échantillons de référence certifiés par le BCR analysés en même temps que nos échantillons, ont permis de valider nos résultats pour les ETM et les EGP.

On notera qu'en raison de la diversité des matrices étudiées d'une part, et de la multiplicité des techniques d'analyse d'autre part, un gros travail d'analyse a été réalisé. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude aussi complète permettant d'améliorer les connaissances sur la caractérisation physico-chimique des EGP en milieux urbain et péri-urbain et mettant en œuvre des méthodes de fractionnement et d'extraction chimiques, couplées à des techniques de caractérisation et de microanalyses.

PARTIE 3

**CARACTERISATION DES MATERIAUX ET
COMPREHENSION DE LA DISTRIBUTION DES
ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE**

III. CARACTERISATION DES MATERIAUX ET COMPREHENSION DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE

Cette troisième partie du document est dédiée à la présentation des résultats et vise à apporter des éléments nouveaux concernant la compréhension de la distribution des EGP dans l'environnement urbain et péri-urbain de la source aux récepteurs environnementaux. Les concentrations en EGP dans les différents compartiments environnementaux étudiés sont tout d'abord présentées. Une analyse des ratios des EGP dans les monolithes et les récepteurs environnementaux est ensuite réalisée. Enfin, le dernier volet de cette partie est consacré à l'étude de la distribution des EGP de la source aux récepteurs environnementaux.

III.1. Caractérisation des échantillons étudiés

III.1.1. Les échantillons à la source des émissions des EGP dans l'environnement

III.1.1.1. Les monolithes en céramique

Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau 35** présente les paramètres physico-chimiques évalués pour les trois monolithes étudiés : monolithe A (40 000 km), monolithe B (130 000 km) et monolithe C (370 000 km). Le pH est quasiment neutre pour les monolithes A et B. Le monolithe C présente un pH acide de 3,97. Cette différence de pH pourrait s'expliquer par la présence d'une forte concentration en soufre ou azote, sous la forme d'oxyde, à la surface de ce monolithe. En effet, une forte concentration en ions Cl^- , SO_4^{2-} (sulfate) et NO_3^- (nitrate) a été déterminée par chromatographie ionique dans une suspension de monolithe dans de l'eau (**Annexe 7**). Les conductivités électriques des monolithes A et B sont du même ordre de grandeur tandis que le monolithe C présente une conductivité environ cinq fois supérieure aux deux autres. Cette valeur supérieure pourrait être mise en lien également avec les fortes concentrations en SO_4^{2-} et NO_3^- observées. Les teneurs en matière volatile et COT sont faibles malgré les quantités importantes de suie observées.

Tableau 35 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les monolithes étudiés. Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart-type

Monolithe	pH	Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Matières volatiles (%)	[C] (g.kg^{-1})
A	$7,45 \pm 0,07$	280 ± 31	0,40	$2,38 \pm 0,49$
B	$7,51 \pm 0,11$	280 ± 39	0,17	NQ
C	$3,97 \pm 0,07$	1313 ± 206	0,95	$9,34 \pm 1,74$

Teneurs totales en EGP

Les teneurs en Pd et Rh sont plus élevées pour les monolithes A et B. Les teneurs sont de l'ordre de $2400 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Pd et $280 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Rh. A l'inverse, le monolithe C présente une teneur élevée uniquement pour Pt de $469 \pm 40 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les teneurs en Pd et Rh sont plus élevées, pour les monolithes A et B, ayant les plus faibles kilométrages. En revanche, les teneurs en Pt sont plus élevées pour le monolithe C, ayant le plus fort kilométrage (**Figure 19, Annexe 8**). Les teneurs plus élevées en Pd et Rh mettent en évidence un changement de technologie, à savoir le remplacement de Pt par le Pd dans les catalyseurs récents (Bosteels et Searles, 2002 ; Cicchella et al., 2003 ; Zereini et al., 2004, 2007 ; Hooda et al., 2007). Les résultats montrent également que les monolithes A et B bien que présentant un kilométrage différent sont de conception identique.

Les monolithes analysés dans cette étude ont des teneurs différentes en EGP par rapport aux monolithes analysés dans la littérature (**Tableau 2**), cela s'explique par le fait que les masses de ces éléments utilisés dans les monolithes par diverses entreprises sont différentes.

Spada et al. (2012) ont mesuré $814 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pt, $1148 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pd et $184 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Rh dans un échantillon composite de différents pots catalytiques usagés. Dans l'ensemble des trois monolithes analysés dans notre étude, nous avons en moyenne $164 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pt, $1593 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pd et $189 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Rh ; ce qui montre une cohérence des teneurs de Pd et de Rh de nos monolithes avec ceux analysés par Spada et al. (2012). En revanche, une teneur moins importante en Pt est observée dans les monolithes analysés dans notre étude.

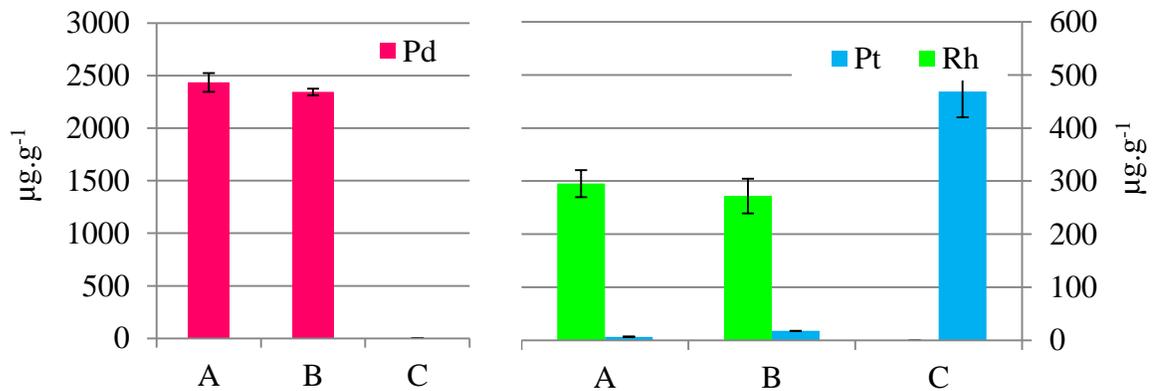


Figure 19 : Concentrations des EGP dans les monolithes A (40 000 km), B (130 000 km) et C (370 000 km)

Teneurs totales en ETM

Les teneurs en éléments traces ont été déterminées par ICP-MS/OES après attaque acide (cf § II.2.2., **Figure 20**, **Annexe 9**). Les trois monolithes présentent des teneurs en ETM, supérieures à 100 µg.g⁻¹, notamment vis-à-vis des éléments As, Cu, Pb et Zn. Les teneurs les plus élevées sont retrouvées pour le monolithe A. Les éléments Cr et Ni sont présents dans une moindre mesure. Le monolithe C présente quant à lui les teneurs les plus faibles. Le zinc a pour principale origine les lubrifiants (dialkyldithiophosphates de zinc) (Shelef et al., 1979). Le chrome, le nickel, le cuivre sont issus des matériaux de construction du moteur et de la ligne d'échappement. Le plomb reste présenté comme étant un résidu provenant du carburant (Cardoso et al., 2007 ; Jamala et al., 2009).

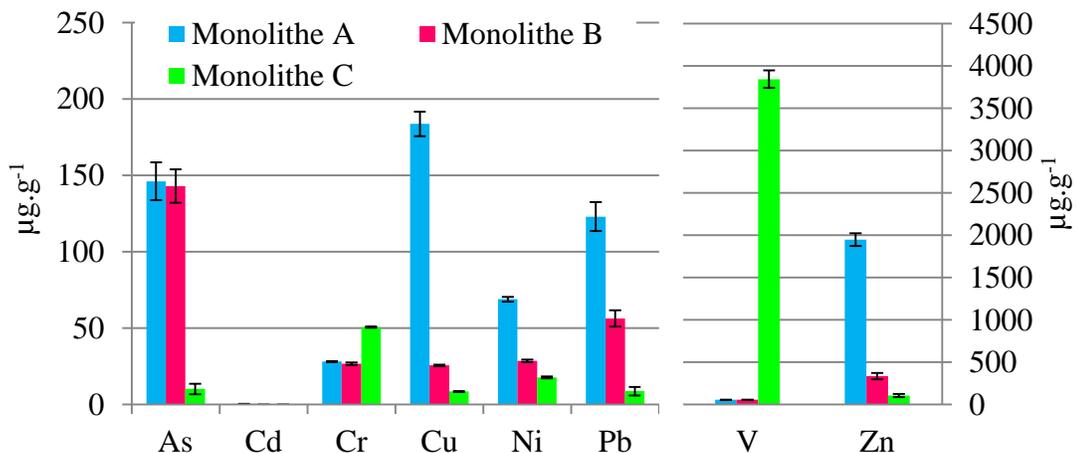


Figure 20 : Concentrations des ETM dans les monolithes A (40 000 km), B (130 000 km) et C (370 000 km)

III.1.1.2. Les émissions des EGP en sortie du pot d'échappement

Teneurs totales en EGP

Comme mentionné au § II.1.1.2, les résultats analytiques sur les filtres QMA obtenus après la 1^{ère} campagne de prélèvement sur le banc à rouleaux n'ont pas été satisfaisants. Les filtres QMH utilisés lors de la 2^{ème} campagne de prélèvement ont été analysés en suivant le protocole décrit § II.2.2. Les 2 ou 3 filtres obtenus pour chaque cycle Artémis (urbain froid ou chaud, routier et autoroutier) ont été assemblés pour augmenter la quantité de matière pour la mise en solution et donc pour augmenter la quantité d'EGP à doser. Les filtres blancs concernant un cycle spécifique ont été analysés ensemble. Le **Tableau 36** présente les émissions des EGP pour les différents cycles et pour chaque type de véhicule. En considérant que nous n'avons pas eu de réplicats pour ces essais, les écart-types présentés sont donc calculés à partir de la précision de la mesure de chaque élément dans la solution CQI, soit 11 % pour Pt et Rh et 12 % pour Pd.

Les quantités quantifiées sont très faibles de l'ordre de quelques ng. En première approche et en ne tenant compte que des quantités quantifiées sur les filtres, on observe qu'en général, les véhicules essence présentent une émission plus forte que les véhicules diesel ; le véhicule Euro3 essence émettant davantage que les autres. Le véhicule Euro 5 essence émet beaucoup moins que les véhicules des réglementations précédentes. De plus, aucun EGP n'a été détecté pour le véhicule Euro 5 diesel. La présence de Pt uniquement pour le véhicule essence euro 3 permet de mettre en évidence de nouveau le changement en termes de construction des catalyseurs automobile, à savoir un remplacement progressif de Pt par Pd et une réduction des émissions.

Tableau 36 : Emissions des EGP (moyenne \pm écart-type, en ng) pour chaque cycle Artémis et pour chaque véhicule

Véhicule	Cycle	Rh	Pd	Pt
Euro 3 Essence	ArtURB F	5,1 \pm 0,5	-	26,5 \pm 2,8
	ArtURB C	2,8 \pm 0,3	-	16,9 \pm 1,8
	ArtROAD	4,2 \pm 0,5	0,8 \pm 0,1	31 \pm 3
	ArtMW	2,1 \pm 0,2	-	13,4 \pm 1,4
Euro 3 Diesel	ArtURB F	-	0,48 \pm 0,1	-
	ArtURB C	-	-	-
	ArtROAD	-	-	-
	ArtMW	-	0,7 \pm 0,1	-
Euro 4 Essence	ArtURB F	-	0,5 \pm 0,1	-
	ArtURB C	-	0,6 \pm 0,1	-
	ArtROAD	0,8 \pm 0,1	4,8 \pm 0,6	-
	ArtMW	3,0 \pm 0,3	8 \pm 1	-
Euro 4 Diesel	ArtURB F	1,9 \pm 0,2	0,9 \pm 0,1	-
	ArtURB C	-	1,5 \pm 0,2	-
	ArtROAD	-	-	-
	ArtMW	-	6,7 \pm 0,8	-
Euro 5 Essence	ArtURB F	-	-	-
	ArtURB C	-	0,74 \pm 0,09	-
	ArtROAD	-	0,5 \pm 0,1	-
	ArtMW	0,5 \pm 0,1	3,2 \pm 0,4	-
Euro 5 Diesel	ArtURB F	-	-	-
	ArtURB C	-	-	-
	ArtROAD	-	-	-
	ArtMW	-	-	-

Facteur d'émission en EGP

Le facteur d'émission, en ng.km⁻¹, des éléments au niveau du pot d'échappement peut être défini par le ratio entre la quantité d'éléments émis par le gaz d'échappement et les kilomètres effectués avec le véhicule. Les facteurs d'émission des EGP sont calculés d'après la formule suivante :

$$FE = \frac{M_{\text{filtre}}}{V} * Q_{\text{CVS}} * T * \frac{1}{D} \quad \text{Eq. 10}$$

FE = facteur d'émission (ng.km⁻¹)

M_{filtre} = masse d'élément dosé sur le filtre (ng)

Q_{CVS} = débit constant d'air injecté dans le système ($m^3 \cdot min^{-1}$)

T = temps du cycle (min)

D = distance (km)

V = volume d'air filtré sur le filtre (m^3)

La **Figure 21 (Annexe 10)** présente les facteurs d'émission des EGP pour chaque cycle et par type de véhicule. L'incertitude a été calculée à partir de la précision de la mesure des EGP dans la solution CQI, soit 11 % pour Pt et Rh et 12 % pour Pd. L'utilisation des facteurs d'émission permet de prendre en considération les conditions de passage du cycle. Les facteurs d'émission sont relativement faibles. Ils sont de l'ordre de la dizaine de $ng \cdot km^{-1}$. Ils se trouvent toutefois dans les gammes mesurées dans la littérature par les analyses directes sur le banc à rouleaux (**Tableau 6**). On observe, comme pour les quantités émises, que le véhicule Euro 3 essence présente les facteurs d'émission les plus élevés, notamment pour Pt. Les facteurs d'émission déterminés pour chaque véhicule ne présentent aucune tendance claire en termes de variations entre les différents cycles. Seul le véhicule Euro 4 essence, montre une augmentation des quantités émises et des facteurs d'émission entre le cycle ArtURB F et le cycle ArtMW. Ce comportement pourrait s'expliquer par des changements de régime moteur entre les cycles ArtURB F et ArtMW.

L'émission plus importante des EGP par le véhicule essence Euro 3 pourrait être due à la technologie plus ancienne de la motorisation et du pot catalytique dans ce véhicule. L'émission des EGP pour les véhicules euro 4 et 5 (essence et diesel) lors de cycle autoroutier, pourrait être dû à la combustion plus importante au niveau du moteur lors des vitesses plus élevées rencontrées pendant les cycles autoroutiers, à l'origine d'une production plus importante de particules rentrant dans le pot catalytique. Ce débit plus important de polluants entrant dans le pot catalytique facilite ainsi l'usure du pot catalytique et le rejet des EGP. L'émission des EGP est également observée lors des cycles urban froid dans les véhicules diesel. La température optimale pour un fonctionnement correcte et efficace des pots catalytiques dans les véhicules diesel est environ 400 °C (CARMA, 1999 ; Amossé et Delbos, 2002). Ce rejet des EGP lors du démarrage à froid des véhicules diesel, peut être lié à une montée plus lente de la température du moteur dans ces derniers. Il semblerait que les véhicules essence et diesel les plus récents

émettent davantage lors de cycle autoroutier. Les émissions des véhicules essence plus anciens paraissent supérieures en cycle urbain.

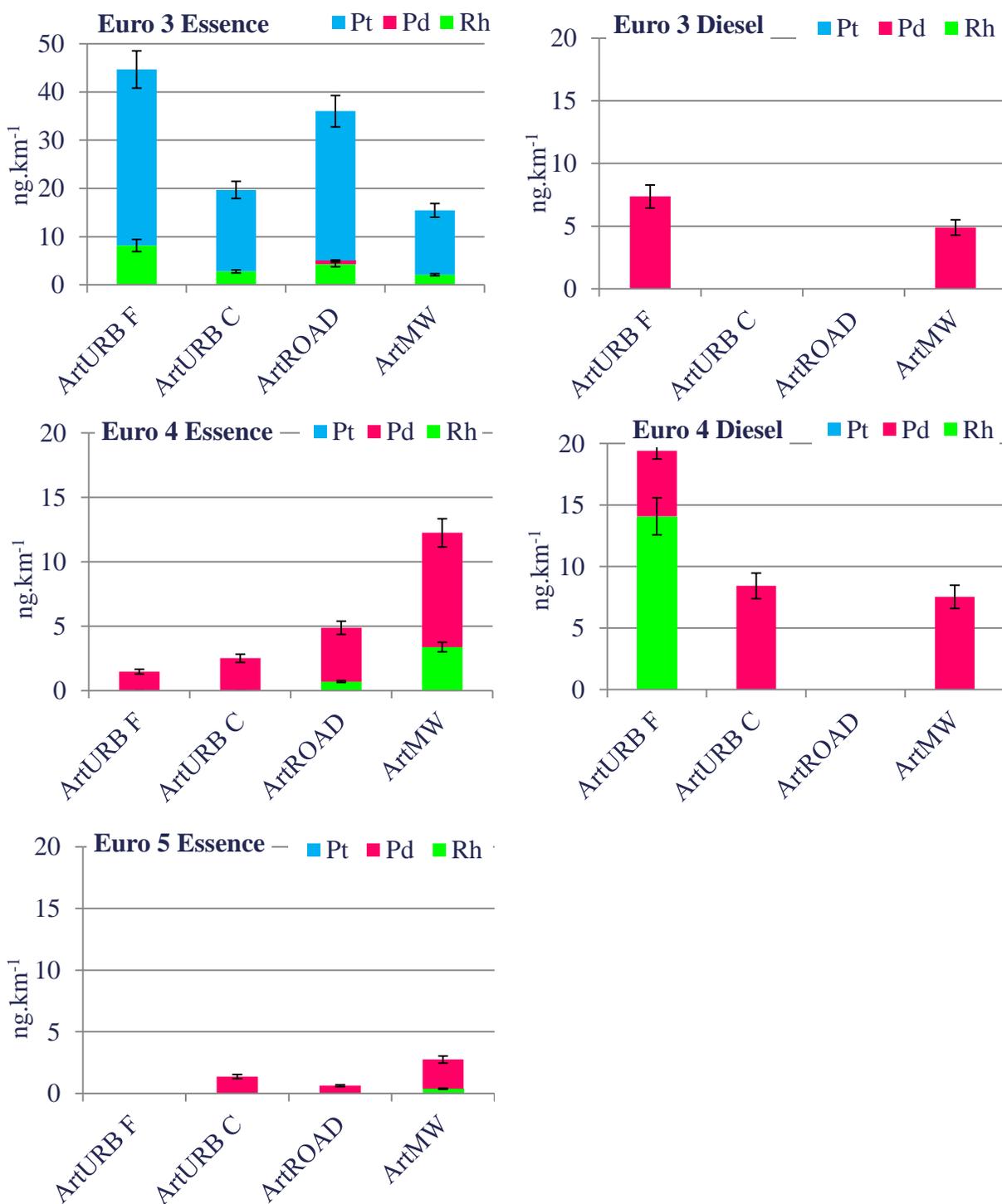


Figure 21 : Facteur d'émission des EGP pour les différents véhicules pour des cycles Artemis ; urbain avec démarrage à froid (URB F) et chaud (URB C), routier (ROAD) et autoroutier (MW)

III.1.2. Les récepteurs environnementaux

III.1.2.1. Les particules atmosphériques

Fond urbain : cimetière de la Bouteillerie

Le cimetière de la Bouteillerie à Nantes est la station de référence d'Air Pays de la Loire pour le fond urbain. Les concentrations en EGP dans la fraction PM₁₀, mesurées sur les filtres en papier prélevés à l'aide d'un préleveur d'air à haut débit, sont inférieures à la limite de quantification pour les trois EGP.

Site urbain : boulevard Victor Hugo

Concentrations totales en EGP

Comme mentionné au § II.1.2.1., des filtres QMA ont été utilisés lors de la 1^{ère} campagne de prélèvement des particules atmosphériques effectuée en octobre et novembre 2016. Les résultats analytiques de ces filtres n'ont pas été satisfaisants avec des concentrations de Pt et de Rh inférieures aux limites de quantification (0,05 µg.L⁻¹ pour Pt et 0,005 µg.L⁻¹ pour Rh). De plus, nous n'avons pas pu doser Pd à cause d'interférences (cf § I.6.1.). Les filtres QMH ont été utilisés lors de la 2^{ème} campagne de prélèvement effectuée du 24 avril 2017 au 7 octobre 2017. Nous avons de nouveau été confrontés à des interférences pour Pd. Cependant, ces effets étaient moins importants que ceux observés pour Pd avec les filtres QMA. Toutefois, nous avons pu faire des calculs d'émission atmosphériques des EGP, pour cette 2^{ème} campagne (**Annexe 11**). Sur les deux filtres blancs QMH analysés, Pd avait une valeur moyenne de 0,25 µg.L⁻¹ avec un écart-type de 0,04 µg.L⁻¹.

Nous avons effectué une série de tests sur différents types de filtres en pratiquant différentes méthodologies de digestion acide pour pouvoir résoudre le problème d'interférences (**Annexe 4**). Ainsi, nous avons choisi les filtres HAWP en nitrate de cellulose pour la 3^{ème} campagne de prélèvement, effectuée de novembre 2017 à mai 2018. Ce choix nous a permis définitivement de s'affranchir des interférences pour la détermination des émissions pour la dernière campagne. Le temps d'accumulation sur chaque filtre (quand cela a été possible) était de deux semaines. Deux filtres correspondant à un mois de prélèvement ont été analysés ensemble (cf § II.2.2.). Les écart-types présentés pour les concentrations des EGP sur ces filtres PM₁₀, sont

obtenus à partir de la précision sur la mesure des EGP dans la solution CQI, soit 11 % pour Pt et Rh et 12 % pour Pd.

Pd et Rh ont été quantifiés lors des campagnes 2 et 3 (**Annexe 11 et Annexe 12**). Pour les deux campagnes, Pd est émis majoritairement par rapport à Rh, ce qui est toujours en accord avec le remplacement de Pt par Pd dans les convertisseurs catalytiques. Pour la 2^{ème} campagne, les émissions maximales en Pd et Rh sont sur la période avril - mai et dans une moindre mesure sur la période septembre - octobre (**Figure 22**). Pt n'a pas été quantifié lors de la 2^{ème} campagne. Le partisol est installé sur une zone urbaine avec un trafic influencé par les horaires de travail. Par conséquent, la réduction du trafic pendant l'été peut expliquer la baisse des concentrations de Pd et Rh pendant ces périodes.

Les concentrations en Pd dans les PM₁₀ (4,8 pg.m⁻³ en moyenne) sont semblables à celles retrouvées par Rauch et al., (2001) à Göteborg pour un trafic élevé (5 pg.m⁻³ en moyenne). Les concentrations en Rh (1,03 pg.m⁻³ en moyenne) sont proches de celles observées par Rauch et al., (2005) à Boston (1,1 pg.m⁻³ en moyenne) et par Rauch et al., (2006) à Merced au Mexique (1,2 pg.m⁻³ en moyenne). En général pendant cette campagne, Pd et Rh se retrouvent dans la gamme basse de la littérature.

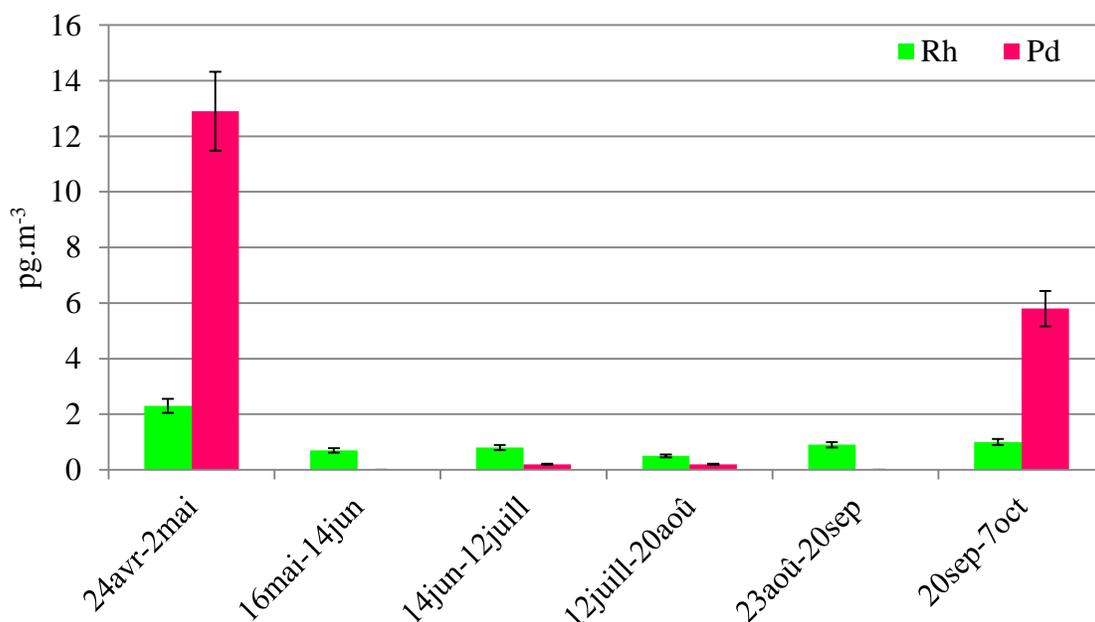


Figure 22 : Concentrations en Pd et Rh dans les PM₁₀ prélevées sur les filtres QMH

Pour la 3^{ème} campagne, les émissions maximales en Pd et Rh sont sur la période février - mars et dans une moindre mesure sur la période janvier. La présence des EGP dans les PM₁₀ est faible pendant les mois de novembre et décembre (**Figure 23, Annexe 12**). Pt est quantifiable uniquement au mois de mars (2,2 pg.m⁻³). Pd reste plus présent que Pt et Rh, ce qui est toujours en accord avec le remplacement de Pt par Pd dans les convertisseurs catalytiques.

Les concentrations en Pt dans les PM₁₀ de cette 3^{ème} campagne (2,2 pg.m⁻³ en moyenne) sont en général faibles par rapport aux données de la littérature. Elles se trouvent proches des résultats de Rauch et al. (2001) pour un trafic faible (2,1 pg.m⁻³ en moyenne) et des résultats de Yang et al. (2008) à Shanghai pour un trafic élevé (1,7 pg.m⁻³ en moyenne).

Cependant Pd, avec une moyenne de 55,3 pg.m⁻³, se trouve dans la gamme supérieure par rapport aux données bibliographiques ; Petrucci et al., (2000) ont trouvé une moyenne de 21 pg de Pd en m⁻³ (avec une gamme de 37 - 70 pg.m⁻³) et Zereini et al., (2012) ont trouvé une moyenne de 43,9 pg de Pd en m⁻³ (avec une gamme de 1,2 - 683 pg.m⁻³).

Le rhodium dans les PM₁₀ de cette 3^{ème} campagne avec une moyenne de 6,7 pg.m⁻³, se retrouve également dans la gamme haute par rapport aux données bibliographiques ; Gómez et al., (2001) ont trouvé Rh entre < 0,2 et 12,2 pg.m⁻³ (3,3 pg.m⁻³ en moyenne) et Zereini et al., (2012) ont trouvé Rh entre 0,1 et 31,6 pg.m⁻³.

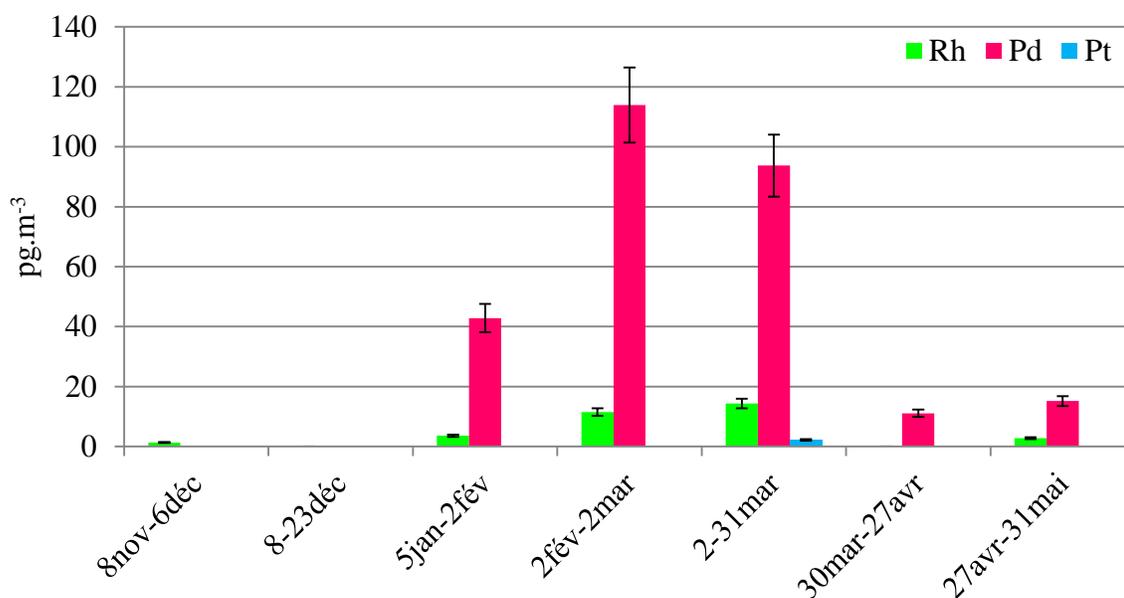


Figure 23 : Concentrations en Pd et Rh dans les PM₁₀ prélevés sur les filtres type HAWP

La variation de la température lors des périodes de prélèvements des PM₁₀ à Nantes est présentée dans le

Tableau 37. Les températures sont les plus basses pendant la campagne du 2 février au 2 mars, où les concentrations en EGP dans les PM₁₀ ont été les plus élevées. Ce temps froid est observé tout au long de la période de janvier à fin mars. On observe donc que la présence des EGP dans les PM₁₀ est plus importante par temps froid. Les concentrations des EGP, moins importantes en été et plus importantes par temps froid, sont présentées sur la **Figure 24**.

Tableau 37 : Températures enregistrées pendant les périodes de prélèvements des PM₁₀ à Nantes (source : <http://www.meteociel.fr>)

Date	°C min	°C max
24 avr - 2 mai	3,8	15,0
16 mai - 14 juin	12,3	24,1
14 juin - 12 juil	15,5	27,4
12 juil - 20 août	14,2	24,4
23 août - 20 sept	12,4	22,4
20 sept - 7 oct	10,1	20,5
8 nov - 6 déc 2017	3,4	11,9
8 - 23 déc 2017	3,4	10,7
5 jan - 2 fév 2018	5,9	11,0
2 fév - 2 mars 2018	0,4	7,8
2 - 30 mar 2018	4,7	12,6
30 mars - 27 avr 2018	8,2	17,7
27 avr - 31 mai 2018	9,8	20,7

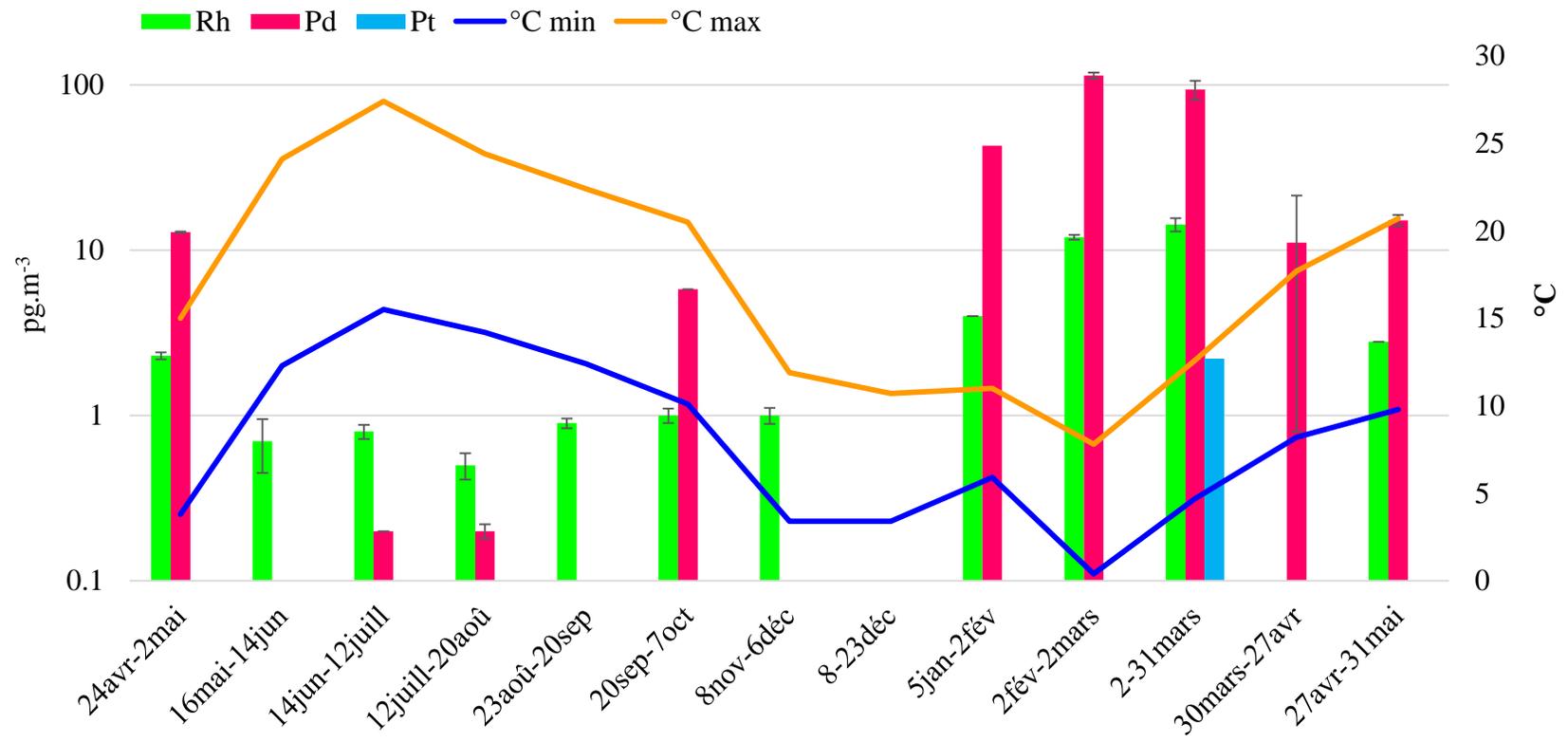


Figure 24 : Concentrations en EGP dans les PM_{10} prélevés sur les filtres QMH et HAWP ; l'axe de gauche, pour la concentration en EGP, est logarithmique

Concentrations totales en ETM

La concentration des ETM après l'attaque à l'eau régale des filtres a aussi été déterminée par ICP-MS (**Figure 25** et **Figure 26**). En comparant les valeurs réglementaires des ETM (**Tableau 38**) avec les concentrations retrouvées dans cette étude, on constate que les concentrations en Cd et Pb à Nantes dépassent les valeurs réglementaires. Ainsi, les concentrations moyennes de Cd et Pb sont respectivement de $15,7 \pm 0,9 \text{ ng.m}^{-3}$ et $638 \pm 1 \text{ ng.m}^{-3}$ pour une concentration annuelle réglementaire de 5 et 500 ng.m^{-3} , respectivement.

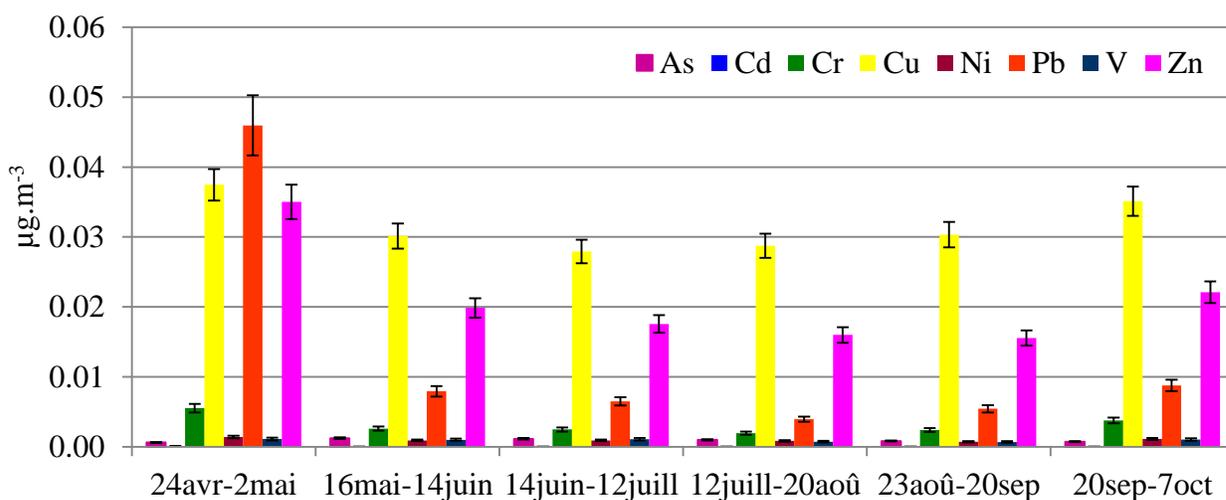


Figure 25 : Concentrations en ETM dans les PM₁₀ prélevées sur les filtres type QMH

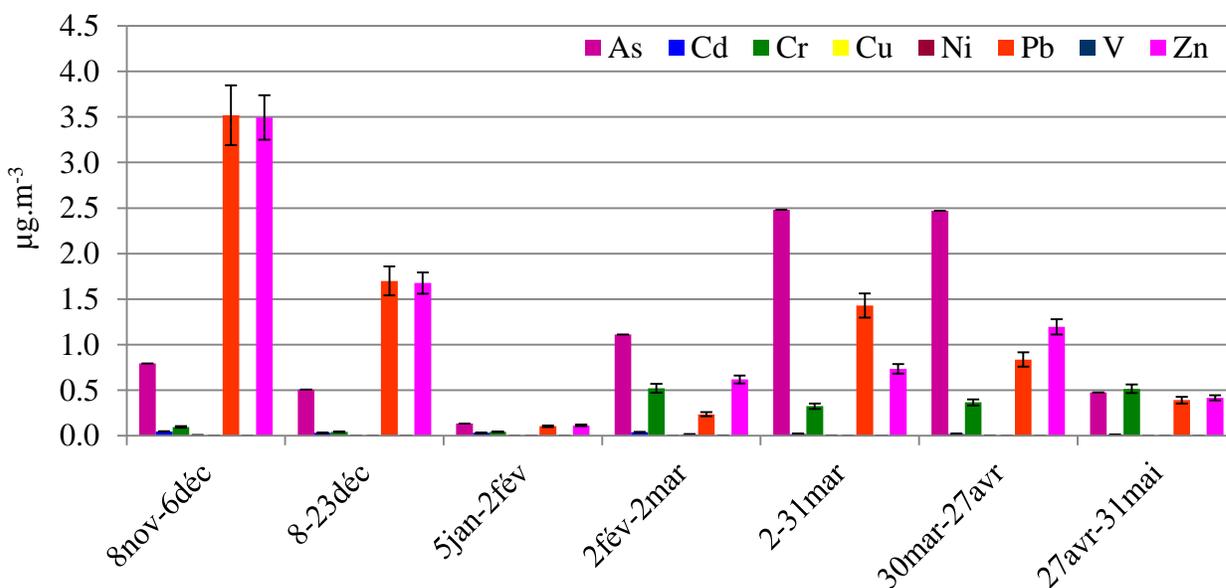


Figure 26 : Concentrations en ETM ($\mu\text{g.m}^{-3}$) dans les PM₁₀ prélevées sur les filtres type HAWP

Tableau 38 : Comparaison des concentrations réglementaires des ETM (en ng.m⁻³) avec les concentrations retrouvées dans cette étude

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Valeurs réglementaires : valeurs limites annuelles (CE, 2004)	6	5	-	-	20	500	-	-
Filtres QMH et HAWP en moyenne	0,7	15,7	148,6	16,2	2,2	638,3	1,1	644,6

Corrélation entre les concentrations en EGP, ETM et les précipitations

Les niveaux de précipitation sur Nantes pendant les deux campagnes qui ont été utilisés sont ceux enregistrés par Météociel (source : <http://www.meteociel.fr>). Les coefficients de corrélation linéaires entre Pd, Rh, les ETM, sur la fraction PM₁₀, et les précipitations sont calculés séparément pour les filtres QM-H et HAWP (**Tableau 39**).

Pour les filtres QM-H, des corrélations négatives sont observées entre les concentrations des différents éléments et le niveau de précipitation. Comme on pouvait s’y attendre, il existe en général d’importantes corrélations négatives entre la concentration des métaux et les taux de précipitation ; cela signifie que la pluie a tendance à lessiver l’atmosphère. En revanche, on observe de faibles corrélations positives et non expliquées entre les concentrations de métaux et les taux de précipitation lors de la deuxième campagne (à l’exception de Pb et Zn). Percot (2012) a également observé une corrélation faible entre métaux (à l’exception de Ni et V) et précipitations dans la fraction PM₁₀.

Pd et Rh dans la fraction PM₁₀ prélevée sur les filtres QM-H montrent une forte corrélation positive avec les ETM, à l’exception d’As dont la concentration était proche des limites de quantification.

En général, des corrélations positives statistiquement significatives ont été également trouvées entre l’ensemble des éléments pour les filtres HAWP ; cependant, aucune corrélation n’a été trouvée entre Cd et As, Cr, Cu et Zn, ainsi qu’entre Pb, Cd et Ni. Globalement, cette corrélation entre Pd et Rh et la majorité des ETM montre l’origine automobile des EGP.

Les différences éventuelles observées entre les deux types de filtres peuvent être dues à des périodes différentes de prélèvement.

Tableau 39 : Coefficients de corrélation linéaires entre les concentrations de Pd, de Rh, les ETM et les précipitations dans les échantillons de PM₁₀ collectés sur les filtres QM-H et HAWP

Filter	Element	Pd	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	pluie
QM-H	As	-0,80									
	Cd	0,92	-0,83								
	Cr	0,98	-0,75	0,93							
	Cu	0,94	-0,84	0,94	0,94						
	Ni	0,96	-0,63	0,89	0,96	0,89					
	Pb	0,93	-0,64	0,74	0,93	0,88	0,88				
	V	0,56	-0,06	0,59	0,63	0,74	0,74	0,51			
	Zn	0,96	-0,63	0,83	0,97	0,96	0,96	0,97	0,65		
	pluie	-0,96	0,75	-0,97	-0,97	-0,95	-0,95	-0,84	-0,70	-0,91	
	Rh	0,94	-0,74	0,82	0,95	0,85	0,87	0,98	0,50	0,95	-0,90
HAWP		Pd	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	pluie
	As	0,15									
	Cd	0,65	-0,31								
	Cr	0,15	0,38	-0,47							
	Cu	0,12	0,53	0,38	-0,25						
	Ni	0,68	0,07	0,32	0,58	-0,22					
	Pb	0,15	0,05	0,51	-0,48	0,85	-0,37				
	V	0,65	0,19	0,11	0,74	-0,27	0,97	-0,49			
	Zn	-0,09	-0,02	0,60	-0,43	0,82	-0,23	0,95	-0,37		
	pluie	0,37	0,31	-0,27	0,10	-0,39	0,17	-0,70	0,27	-0,78	
	Rh	0,91	0,84	-0,16	0,44	0,04	0,48	-0,26	0,56	-0,38	0,58

Site confiné : tunnel de Nanterre - La Défense

Concentrations totales en EGP : PM₁₀

Les concentrations en Pd et en Rh dans les échantillons de PM₁₀ prélevés dans le tunnel de Nanterre - La Défense à Paris sont présentées **Figure 27**. Pt n'a pas été quantifié dans ces échantillons. A l'inverse de ce qui a été observé en site ouvert, la distribution de ces éléments est homogène durant cette courte période d'échantillonnage ce qui souligne l'importance des conditions météorologiques sur la présence de ces éléments dans les particules atmosphériques.

En moyenne, sur l'ensemble de la période de prélèvement des PM₁₀ dans le tunnel, nous avons trouvé une concentration de 83 ± 8 pg de Pd par m⁻³ et 15 ± 1 pg de Rh par m⁻³. Ces concentrations sont plus importantes que celles mesurées par Limbeck et al. (2007) pour des prélèvements de PM₁₀ dans et à l'extérieur d'un tunnel à Vienne, qui ont trouvé $8,9 \pm 5,1$ pg de

Pd par m^{-3} et pas de Rh. Ces derniers ont pu par contre mesurer du Pt à des concentrations de $3,6 \pm 1,4 \text{ pg.m}^{-3}$.

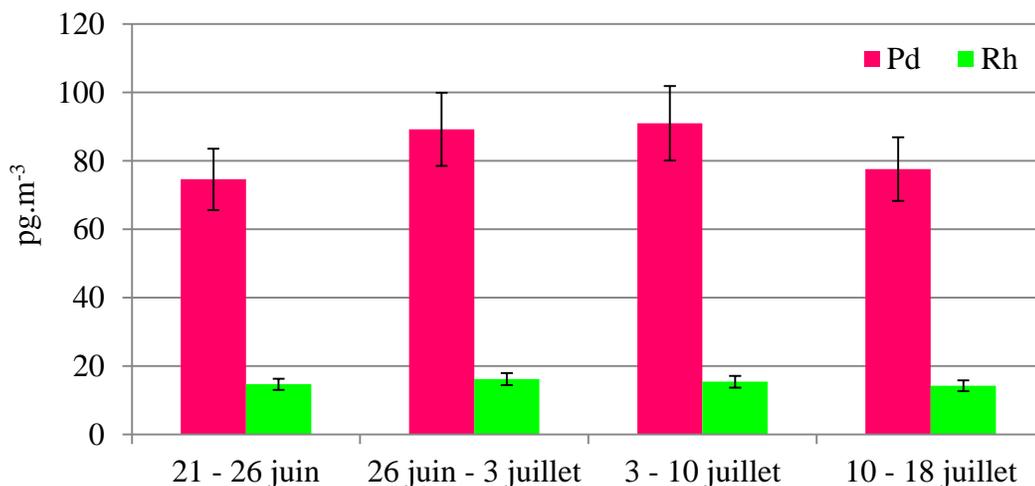


Figure 27 : Concentrations en Pd et Rh (moyenne \pm écart-type) dans la fraction PM_{10} prélevée sur les filtres HAWP dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris

Concentrations totales en ETM : PM_{10}

La concentration des ETM dans les échantillons de PM_{10} dans le tunnel est également déterminée après l'attaque à l'eau régale par ICP-MS/MS (**Figure 28**). Nous observons des concentrations en ETM beaucoup plus élevées dans l'ensemble de ces échantillons, que dans les ceux prélevés en site ouvert.

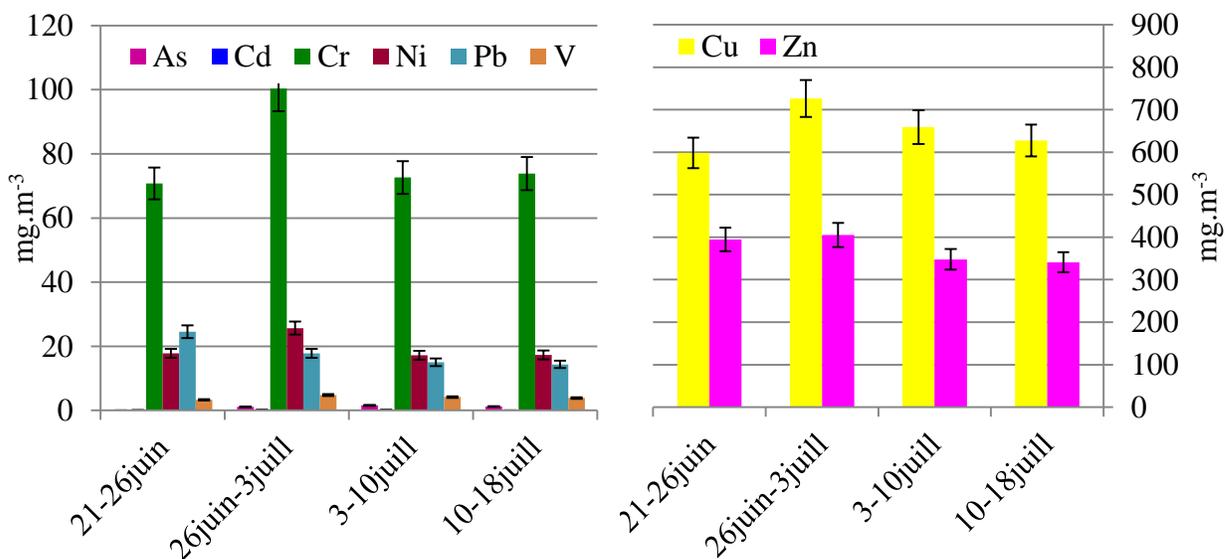


Figure 28 : Concentration des ETM dans la fraction PM_{10} prélevée sur les filtres HAWP dans le tunnel Nanterre-La Défense à Paris

Corrélation entre les concentrations en EGP et ETM: PM₁₀

De même que pour le site ouvert, d'une manière générale on observe une corrélation positive entre Pd, Rh et les ETM dans la fraction PM₁₀ prélevée dans le tunnel (**Tableau 40**). Les corrélations sont faibles pour As et V ; les concentrations très faibles de ces éléments peuvent expliquer cette absence de corrélation. Par ailleurs, la corrélation entre certains ETM est faible : [Cd, Cr et Pb], [Cr, Cu, Pb et Zn] et [Ni, Pb et Zn].

Tableau 40 : Coefficients de corrélation linéaires entre les concentrations de Pd et de Rh et les ETM dans les échantillons de PM₁₀ collectés dans le tunnel

Elément	Pd	Rh	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V
Rh	0,96								
As	0,26	-0,74							
Cd	0,91	0,82	-0,13						
Cr	0,99	0,95	0,13	0,55					
Cu	0,95	0,85	0,13	0,96	0,49				
Ni	0,99	0,87	-0,02	0,96	0,99	0,44			
Pb	0,93	0,98	-0,98	0,34	-0,01	0,09	0,13		
V	0,58	0,50	0,69	0,61	0,63	0,76	0,51	-0,52	
Zn	0,98	0,95	-0,87	0,60	0,22	0,36	0,34	0,95	-0,25

Teneurs totales en EGP : dépôt secs

Les teneurs en EGP dans les dépôts secs prélevés dans le tunnel à l'aide des préleveurs passifs placés à différentes hauteurs : 50, 125 et 200 cm, sont présentées **Figure 29**. Ces concentrations sont très élevées, allant de 235 à 288 µg de Pt/kg, 394 à 454 µg de Pd/kg et 74 à 87 µg de Rh/kg. Ces teneurs sont plus fortes que celles des fractions PM₁₀ prélevées dans le tunnel.

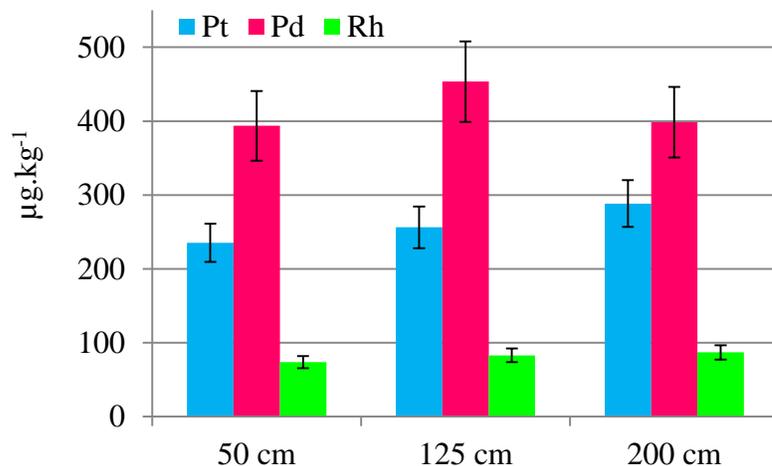


Figure 29 : Concentrations en EGP (moyenne ± écart-type) dans les dépôts secs prélevés à différentes hauteurs en juillet 2018 dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris

Teneurs totales en ETM : dépôt secs

La **Figure 30** présente la concentration des ETM dans les échantillons de dépôts secs (analysée dans la solution à l'eau régale par ICP-MS/MS). Ces concentrations sont également très élevées, comme celles observées dans les PM₁₀, notamment pour Cu et Zn.

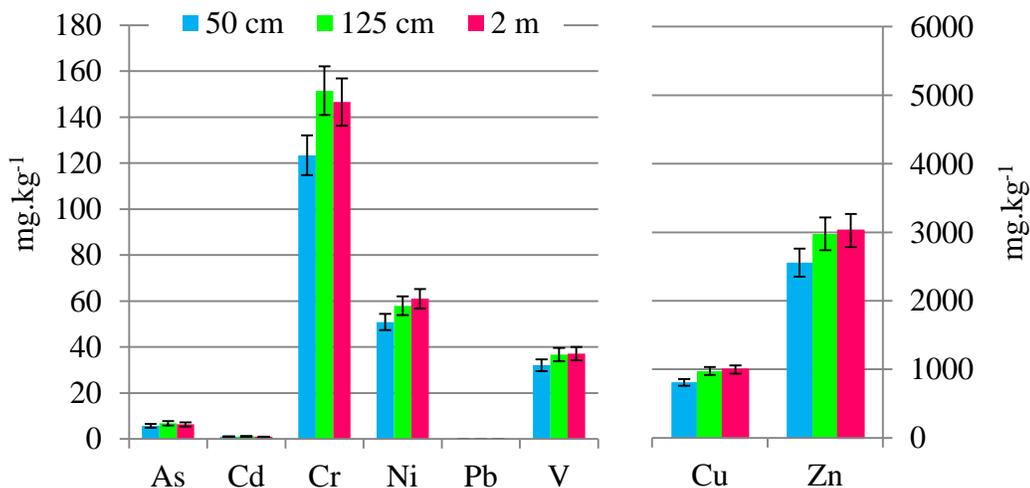


Figure 30 : Concentrations en ETM (moyenne ± écart-type) dans les dépôts secs prélevés à différentes hauteurs en juillet 2018 dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris

Corrélation entre les teneurs en EGP et ETM : dépôt secs

Tableau 41 : Coefficients de corrélation linéaires entre les concentrations en EGP et en ETM dans les dépôts secs collectés dans le tunnel

Elément	Pd	Rh	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
Rh	0,29									
As	0,87	0,72								
Cd	0,90	-0,16	0,56							
Cr	0,69	0,89	0,96	0,30						
Cu	0,46	0,98	0,84	0,02	0,96					
Ni	0,29	1,00	0,72	-0,17	0,89	0,98				
Pb	-0,33	-1,00	-0,75	0,13	-0,91	-0,99	-1,00			
V	0,50	0,97	0,86	0,06	0,97	1,00	0,97	-0,98		
Zn	0,48	0,98	0,85	0,04	0,97	1,00	0,98	-0,99	1,00	
Pt	-0,05	0,94	0,45	-0,49	0,69	0,86	0,94	-0,93	0,84	0,85

Contrairement à la fraction PM₁₀, Pt a pu être quantifié. On observe une corrélation uniquement entre Rh et Pt, mais pas entre Pd et Pt (**Tableau 41**). Les corrélations observées, pour la fraction PM₁₀ entre les EGP et les ETM, ne sont retrouvées que pour quelques éléments comme Cu, Cd, Cr pour Pd et Cu, Cr, Ni, V, Zn pour Rh. Cela suggère que les processus d'accumulation des EGP dans la fraction PM₁₀ et la fraction plus grossière, tel que les dépôts secs sont différents.

Par ailleurs, la corrélation entre Cd et plusieurs autres ETM est faible. La corrélation de Pb avec les autres ETM est négative. Cela suggère que Pb ne suit pas les mêmes voies de transformation/dispersion que les autres ETM.

Teneurs totales en EGP : poussières déposées

Comme mentionné au § II.1.2., nous avons également prélevé des poussières déposées sur les chevrons, guidage vers les issues de secours, et sur les appareils installés dans le tunnel lors de la 2^{ème} campagne en juin 2018 (appareils installés pendant 1 mois dans le tunnel). Ces poussières représentent le dépôt sec des particules atmosphériques dans le tunnel (sans les effets du vent et des précipitations). A cause de la faible masse de ces échantillons, nous n'avons pas pu effectuer plusieurs répliqués pour les analyses sur ces échantillons. Les écart-types présentés **Figure 31** sont donc obtenus à partir de la précision sur la mesure des EGP dans la solution CQI, soit 11 % pour Pt et Rh et 12 % pour Pd.

Les teneurs en EGP dans ces poussières déposées sont de l'ordre de $260 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Pt, $450 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Pd et $90 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Rh. Ces teneurs sont du même ordre de grandeurs que celles observées dans les dépôts secs prélevés sur la même période (2^{ème} campagne en juin 2018). Le fait de pouvoir mesurer Pt dans les dépôts secs et les poussières déposées (bien que ce dernier n'ait pas pu être quantifié sur les échantillons de PM_{10}), nous suggère que les particules contenant le Pt sont de taille plus grande de $10 \mu\text{m}$.

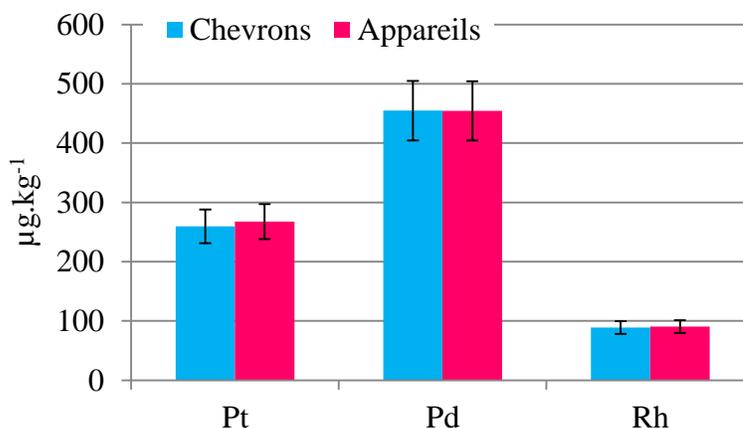


Figure 31 : Teneurs en EGP des poussières déposées sur les chevrons et appareils dans le tunnel de Nanterre - La Défense, prélevées lors de la 2^{ème} campagne de prélèvement

Teneurs totales en ETM : poussières déposées

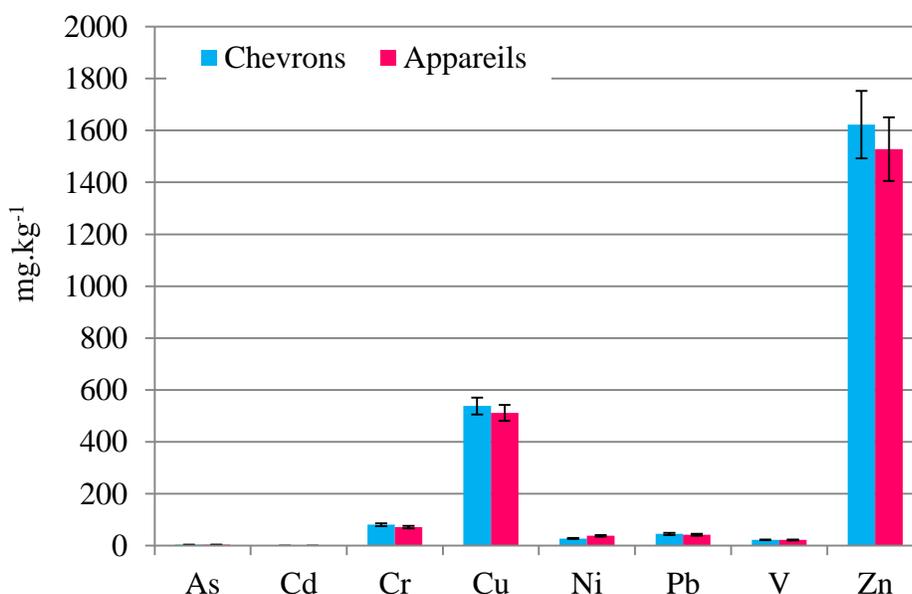


Figure 32 : Teneurs en ETM des poussières déposées sur les chevrons et appareils dans le tunnel de Nanterre - La Défense, prélevées lors de la 2^{ème} campagne de prélèvement

La **Figure 32** présente la concentration des ETM dans les échantillons de poussières déposées (analysée dans la solution à l'eau régale par ICP-MS/MS). Ces concentrations sont également très élevées, comme celles observées dans les PM₁₀ et les dépôts secs, notamment pour Cu et Zn.

III.1.2.2. Les poussières

Site urbain : boulevard Victor Hugo

Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau 42** présente les paramètres physico-chimiques évalués pour les poussières de chaussées prélevées sur le site urbain, boulevard Victor Hugo à Nantes. Le pH est quasiment neutre dans l'ensemble des échantillons. La conductivité est faible sauf pour les poussières prélevées lors de la 4^{ème} campagne de prélèvement sur les zones 1 et 2 (VH4-1 et VH4-2) : 2199 ± 6 et $34635 \pm 1082 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cela pourrait être expliqué par l'utilisation de sel de déverglace du fait d'une période très froide au moment du prélèvement. Les teneurs en carbone sont faibles, ce qui est normal pour les poussières de chaussée. Le taux de carbone organique total varie entre 24 et 95 g.kg⁻¹. La granulométrie laser sur ces poussières montre que les poussières prélevées sur la route (zone 1 et 2) mesurent majoritairement plusieurs dizaines de μm . Celles prélevées sur le trottoir sont de taille plus grossière (plusieurs centaines μm).

Tableau 42 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les poussières du boulevard Victor Hugo (moyenne \pm écart-type)

Poussières	Granulométrie laser			pH	Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Matières Volatiles (%)	[C] (g.kg^{-1})
	D10	D50	D90				
VH1-1	7	57	337	$6,64 \pm 0,18$	581 ± 49	$10,4 \pm 0,2$	66 ± 1
VH1-2	5	46	227	$6,81 \pm 0,05$	336 ± 58	$7,0 \pm 0,1$	51 ± 2
VH1-3	26	120	317	$6,97 \pm 0,07$	314 ± 41	$3,7 \pm 0,1$	24 ± 2
VH2-1	8	49	269	$7,17 \pm 0,04$	568 ± 18	$9,2 \pm 0,2$	95 ± 2
VH2-2	5	36	210	$7,33 \pm 0,04$	539 ± 16	$9,3 \pm 0,3$	92 ± 1
VH2-3	31	139	424	$6,90 \pm 0,19$	302 ± 34	$6,4 \pm 0,2$	53 ± 1
VH3-1	7	43	173	$8,04 \pm 0,05$	571 ± 11	$9,4 \pm 0,3$	67 ± 1
VH3-2	6	39	157	$7,19 \pm 0$	434 ± 37	$10,2 \pm 0,2$	84 ± 2
VH3-3	27	165	859	$7,51 \pm 0,03$	401 ± 23	$7,27 \pm 0,04$	73 ± 1
VH4-1	8	44	206	$7,21 \pm 0,07$	2199 ± 6	$9,0 \pm 0,1$	79 ± 2
VH4-2	6	33	130	$6,92 \pm 0,01$	34635 ± 1082	$8,9 \pm 0,3$	85 ± 2
VH4-3	37	161	524	$7,26 \pm 0,08$	292 ± 9	$4,2 \pm 0,1$	60 ± 1

Teneurs totales en EGP

La **Figure 33** présente les teneurs en EGP dans les poussières. Nous observons que dans l'ensemble des prélèvements, Pd présente de nouveau des teneurs supérieures à celles de Pt et Rh. Les EGP, notamment Pd, ont en général des valeurs plus élevées dans la zone 2, sauf pour le prélèvement de l'hiver 2018 où les teneurs sont plus élevées dans la zone 1 (VH4-1). Par ailleurs, les prélèvements 3 et 4 (VH3 et VH4) présentent des teneurs plus élevées que les prélèvements VH 1 et VH2. Cela pourrait être lié à une période plus longue sans précipitation entraînant un ruissellement et un lessivage des surfaces. La zone 1 se trouve après les feux tandis que la zone 2 se trouve avant les feux. Les taux d'EGP observés dans les poussières ne semblent pas être sous l'influence de la signalisation. Il s'agit d'une zone avec un trafic important mais n'offrant pas la possibilité d'avoir de nombreux changements de régime.

Les teneurs en EGP retrouvées dans les poussières de chaussée l'été et l'automne correspondent aux teneurs rapportées pour ces éléments dans les données bibliographiques (**Tableau 10**). Cependant, les teneurs de ces éléments pendant le printemps et l'hiver sont beaucoup plus importantes que ceux rapportés dans la littérature.

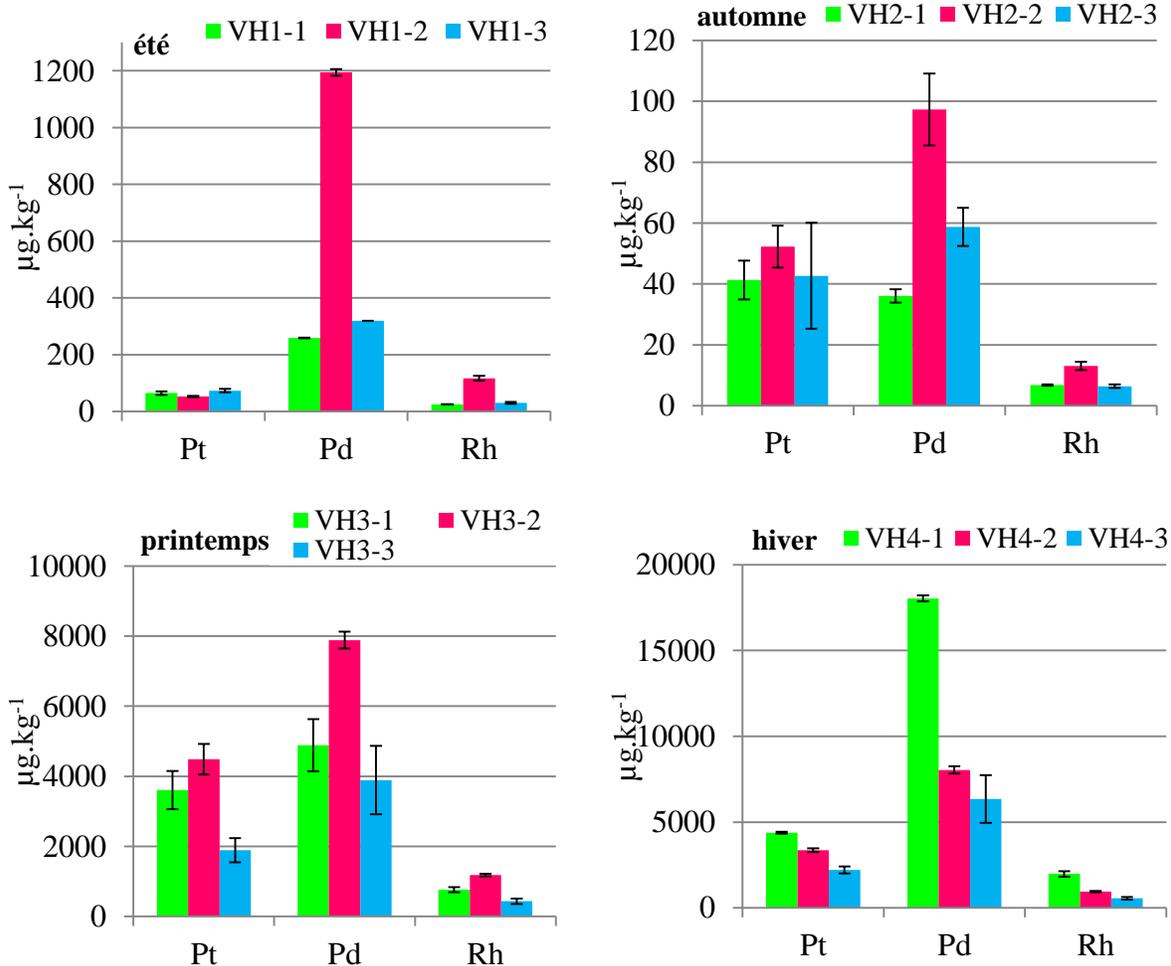


Figure 33 : Teneurs en EGP dans les quatre prélèvements de poussières de chaussée à différentes saisons

Teneurs totales en ETM

Dans ces poussières, des ETM sont également détectés (cf. § II.2.2., **Figure 34**). Les teneurs sont exprimées en mg.kg^{-1} , par ordre d'abondance moyenne décroissant on a: Pb (978) > Zn (455) > Cu (259) > Cr (128) > V (58) > As (40) > Ni (34) > Cd (0,23). Pb reste présent comme dans les fractions PM_{10} et les dépôts secs à des teneurs élevées.

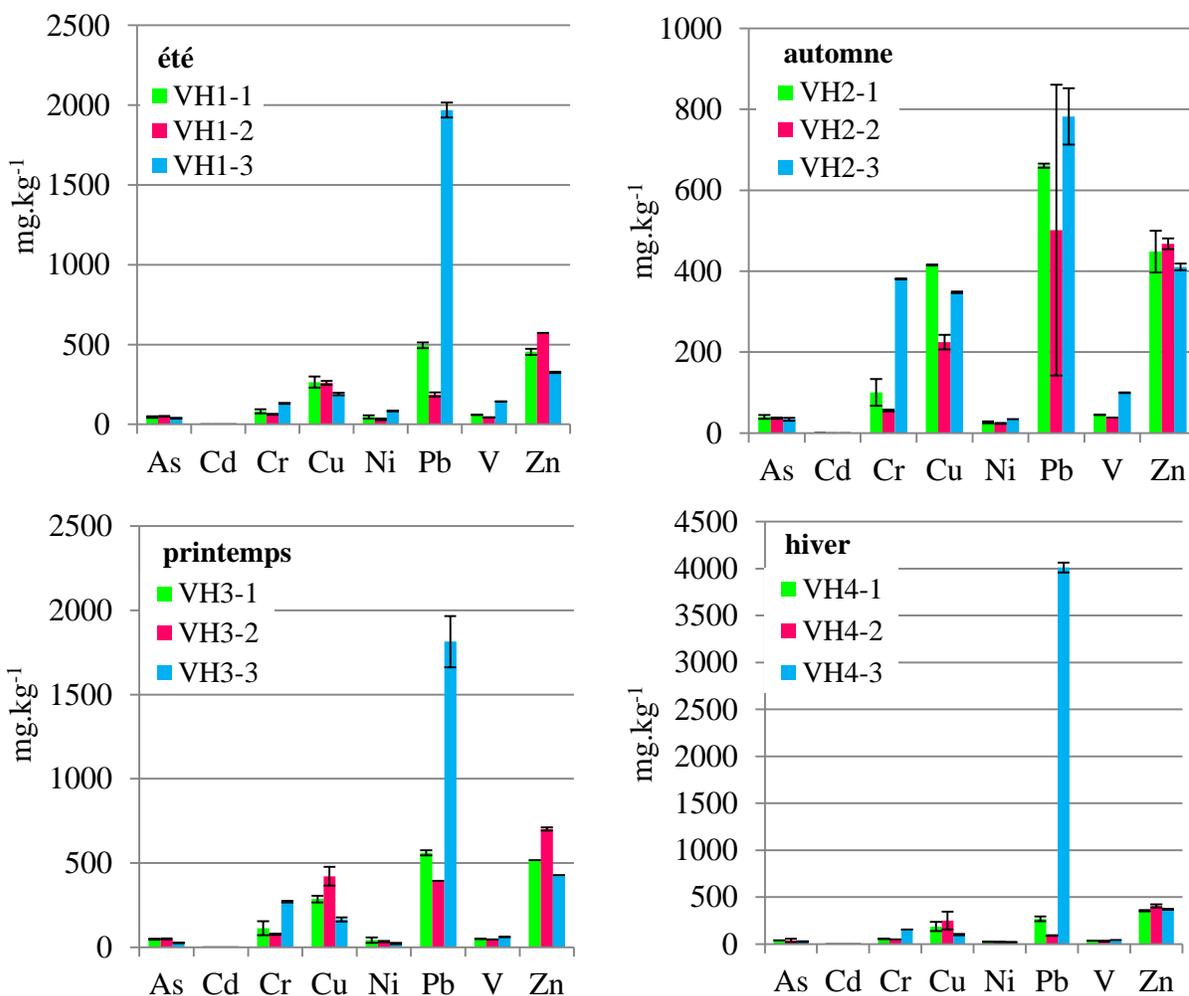


Figure 34 : Teneurs en ETM dans les quatre prélèvements de poussières de chaussée à différentes saisons

Site Confiné : tunnel de Nanterre - La Défense

Propriétés physico-chimiques : poussières de chaussées

Le **Tableau 43** présente les paramètres physico-chimiques évalués pour les poussières de chaussées prélevées sur le site confiné du tunnel de Nanterre - La Défense à Paris. Le pH est basique pour l'ensemble des échantillons avec une variation comprise entre 8,7 et 9,2. La conductivité est plus élevée que celle observée dans les poussières de chaussée sur le site urbain du boulevard Victor Hugo (6535 à 13505 $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Cette conductivité élevée pourrait être expliquée par l'apport de sel de déverglaçage le mois précédent lors d'un épisode neigeux important. Le tunnel étant une zone confinée, l'élimination de ces sels n'est pas immédiate.

Les valeurs de COT sont faibles, entre 68 et 83 g.kg⁻¹ et comparables aux données de la littérature (Amato et al., 2009). La granulométrie laser sur l'ensemble de ces poussières montre qu'elles mesurent une centaine de µm. Ces poussières de chaussée en tunnel sont plus grossières que les poussières de chaussée boulevard Victor Hugo.

Tableau 43 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les poussières de tunnel étudiés (moyenne ± écart-type)

Poussières		Granulométrie Laser			pH	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	Matières Volatiles (%)	[C] (g.kg ⁻¹)
		D10	D50	D90				
1ère campagne	Zone 1	8	118	576	8,7 ± 0,1	13505 ± 1648	5,4 ± 0,2	70 ± 0,3
	Zone 2	9	119	642	8,85 ± 0,03	12950 ± 1004	5,2 ± 0,4	68 ± 0,1
2ème campagne	Zone 1	11	107	473	9,18 ± 0,01	8190 ± 651	12,8 ± 0,2	83 ± 0,1
	Zone 2	13	102	471	9,20 ± 0,03	6535 ± 318	10,8 ± 0,1	83 ± 0,1

Teneurs totales en EGP : poussières de chaussées

Les **Figure 35** et **Figure 36** présentent les teneurs en EGP dans les poussières de chaussée du tunnel prélevées lors de la 1^{ère} et de la 2^{ème} campagne. Les teneurs en EGP sont plus élevées lors de la 1^{ère} campagne et sont globalement homogènes entre la zone 1 et la zone 2. Comme dans nos précédentes observations, dans les échantillons de monolithes, particules atmosphériques et poussières de chaussée sur le site urbain, Pd présente des teneurs supérieures à celles de Pt et Rh.

Ces teneurs sont du même ordre de grandeurs que celles observées dans les poussières déposées du tunnel prélevées en juin 2018. Les poussières de chaussées comme les poussières déposées dans le tunnel représenteraient le dépôt sec des particules atmosphériques.

Nous pouvons suggérer que dans les sites confinés, et sur une courte période, les particules atmosphériques contribuent majoritairement à la composition, en termes de pollution, des poussières de chaussée.

Les teneurs en EGP retrouvés dans les poussières de chaussée du tunnel sont beaucoup plus importantes que les teneurs rapportées pour ces éléments dans les données bibliographiques (**Tableau 10**).

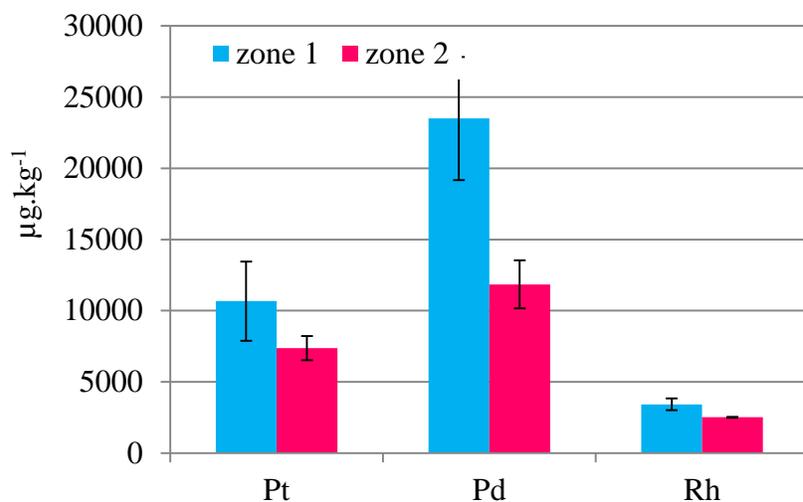


Figure 35 : Teneurs en EGP dans les poussières de chaussée lors de la 1^{ère} campagne de prélèvement dans le tunnel Nanterre - La Défense

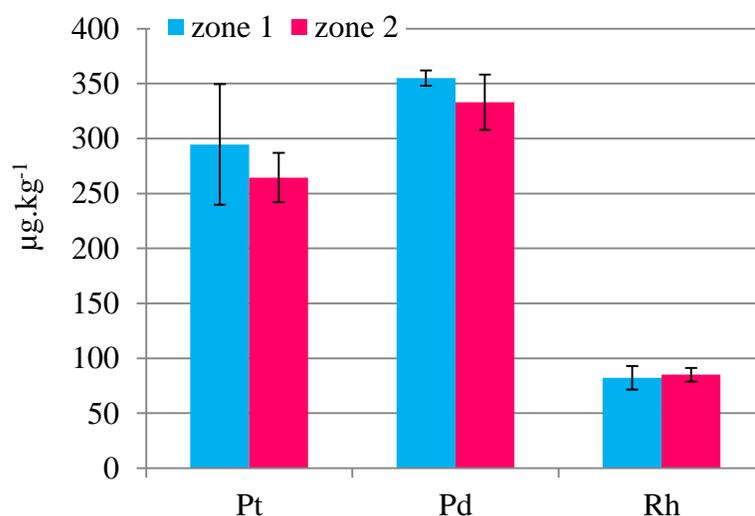


Figure 36 : Teneurs en EGP dans les poussières de chaussée lors de la 2^{ème} campagne de prélèvement dans le tunnel Nanterre - La Défense

Teneurs totales en ETM : poussières de chaussées

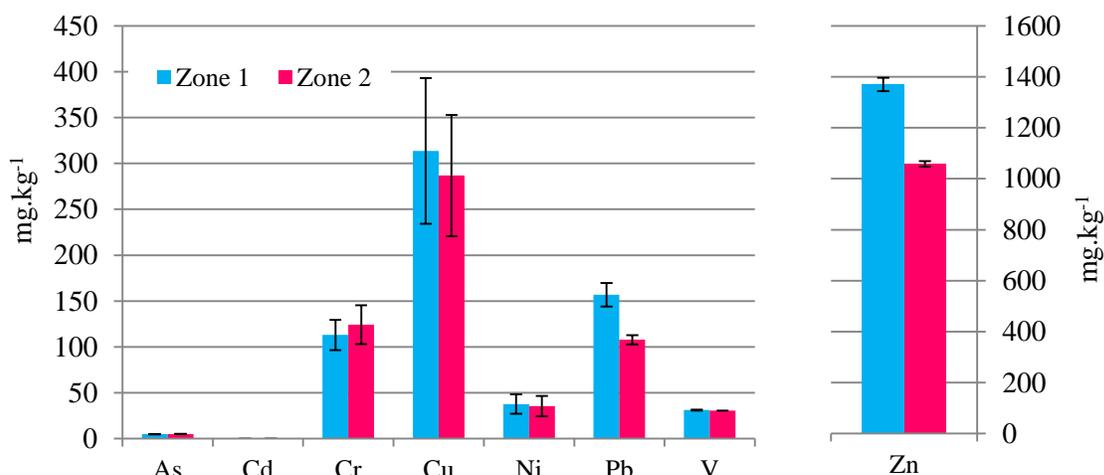


Figure 37: Teneurs en ETM des poussières de la chaussée lors de la 1^{ère} campagne de prélèvement dans le tunnel de Nanterre - La Défense

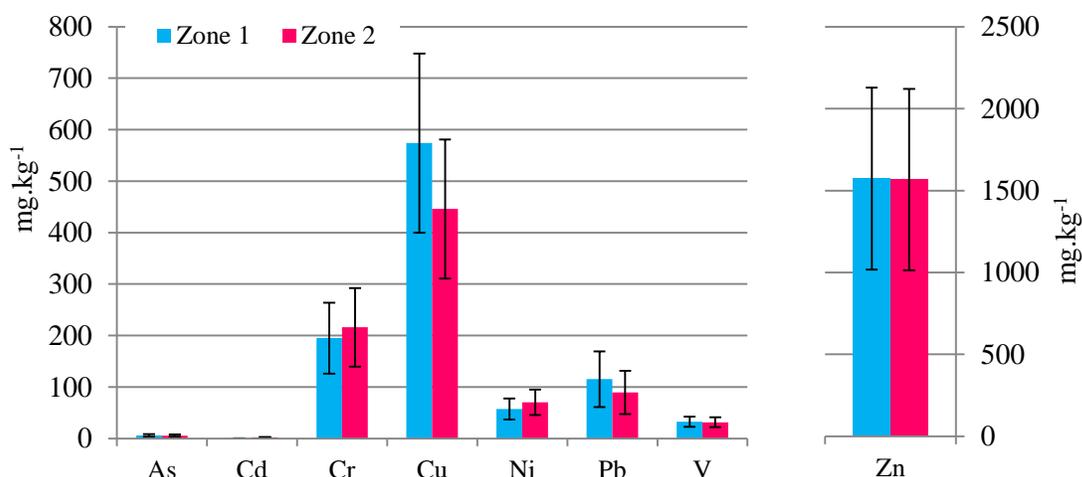


Figure 38 : Teneurs en ETM des poussières de la chaussée lors de la 2^{ème} campagne de prélèvement dans le tunnel de Nanterre - La Défense

Les ETM majoritairement présents sont Cr, Cu, Ni, Pb et Zn (**Figure 37 et Figure 38**). Tout comme dans les autres échantillons prélevés en site confiné, Cu et Zn présentent les teneurs les plus élevées.

Le comportement observé précédemment avec les EGP est également observé avec les ETM dans les poussières déposées (**Figure 32**) et dans les poussières de chaussée au cours de la 2^{ème} campagne de prélèvement dans le tunnel. Dans les poussières de chaussée de tunnel au cours de la 2^{ème} campagne nous avons (en moyenne) 5,7 µg.kg⁻¹ de As, 1,3 µg.kg⁻¹ de Cd, 205 µg.kg⁻¹

de Cr, 510 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cu, 64 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Ni, 102 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Pb, 32 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de V et 1570 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Zn. Ces valeurs dans les poussières déposées sont 3,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de As, 0,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cd, 74 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cr, 513 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cu, 32 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Ni, 42 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Pb, 21 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de V et 1541 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Zn.

Ces résultats viennent appuyer l'idée que dans les sites confinés, et sur une courte période, les particules atmosphériques contribuent majoritairement à la composition, en termes de pollution, des poussières de chaussée.

III.1.2.3. Le sol de bord de route

Propriétés physico-chimiques : campagne 1

Les sols prélevés lors de la 1^{ère} campagne sur la couche 0 - 5 cm présentent des pH variant de 5,7 à 8,5, avec une valeur moyenne de $6,7 \pm 0,9$ sur l'ensemble des prélèvements. Les autres échantillons prélevés sur la couche 5 - 10 cm présentent un pH de $6,4 \pm 0,7$ (5,6 - 8,1). Ces sols sont donc faiblement acides à faiblement basiques. La conductivité présente elle aussi une certaine variabilité. Les échantillons à 5 cm ont une conductivité de l'ordre de $112,6 \pm 34,1$ (78 - 192) $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Les autres échantillons prélevés sur la couche 5 - 10 cm présentent une conductivité de l'ordre de $86,1 \pm 31,8$ (58,6 - 168,5) $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Cette variabilité reflète les capacités de rétention des sols vis-à-vis des ions amenés par les eaux de ruissellement. Ainsi, la couche plus organique de surface retient davantage les ions.

Propriétés physico-chimiques : campagne 2

Les sols de surface (0 - 5 cm) prélevés lors de la 2^{ème} campagne présentent des pH variant de 5,9 à 8,3, avec une valeur moyenne de $6,9 \pm 0,8$. Les autres échantillons prélevés sur la couche 5 - 10 cm présentent un pH de $6,8 \pm 0,6$ (5,9 - 8,3). La conductivité varie de $111,6 \pm 27,2$ (69 - 153) $\mu\text{S.cm}^{-1}$ pour les sols de surface. Les sols prélevés sur la couche 5 - 10 cm présentent une conductivité de l'ordre de $89,4 \pm 18,8$ (54,6 - 134,5) $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

Les sols issus des deux sites de prélèvement présentent les mêmes propriétés physico-chimiques.

Teneurs totales en EGP : campagne 1

Les teneurs en EGP dans les sols prélevés lors de cette 1^{ère} campagne sont faibles (**Figure 39, Annexe 13**) sans doute en raison de la configuration du site de prélèvement (zone de décélération, accès à la station essence, topographie). Les teneurs en Rh sont inférieures à la limite de quantification soit $0,005 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pd et Pt sont présents principalement dans la couche 0 - 5 cm, à 0,5 m de distance de la route (**Tableau 44**). Les teneurs retrouvées pour Pd sont 29,9, 23,2 et $13,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivement pour les transects 1, 2 et 3. Pour Pt, les teneurs retrouvées sont 33,1, 23,7 et $26,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivement pour les transects 1, 2 et 3. Pd est retrouvé à 2,5 m de distance à la route à des teneurs de l'ordre de $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Pour les autres échantillons les teneurs sont proches ou inférieures à la limite de quantification.

Les teneurs en EGP dans les sols de cette campagne correspondent aux valeurs basses des données bibliographiques (**Tableau 11**).

Teneurs totales en ETM : campagne 1

Concernant les ETM, Cu présente une teneur de 120mg.kg^{-1} , à 0,5 m de la route uniquement pour le transect 1 ; les teneurs étant plus faibles pour les deux autres transects (**Figure 40, Annexe 14**). De même que pour Cu, Zn présente des teneurs élevées, de l'ordre de 600mg.kg^{-1} , à 0,5 m de la route. Ces valeurs élevées sont supérieures aux valeurs de la médiane des sols français (Baize, 2000). Seules les teneurs de Cu et Zn diminuent avec la distance à la route. Les autres ETM présentent des teneurs inférieures à 60mg.kg^{-1} , sans réelle variation quand on s'éloigne de la route. Les teneurs en ETM à la profondeur 5 - 10 cm sont du même ordre de grandeur que dans la couche supérieure (**Figure 41**).

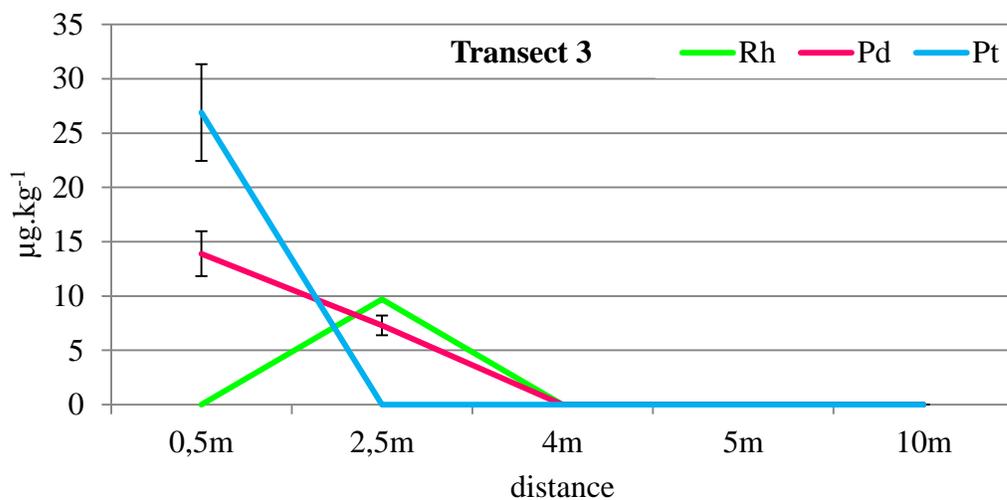
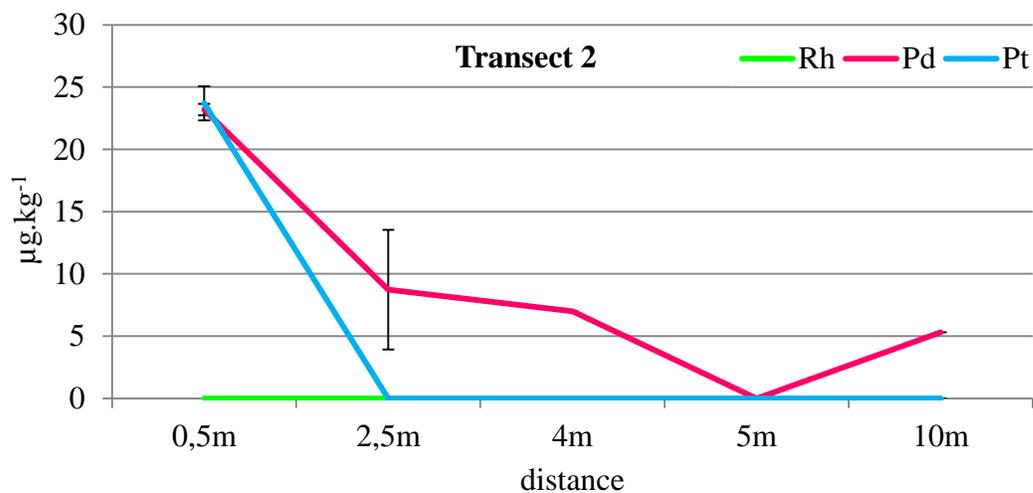
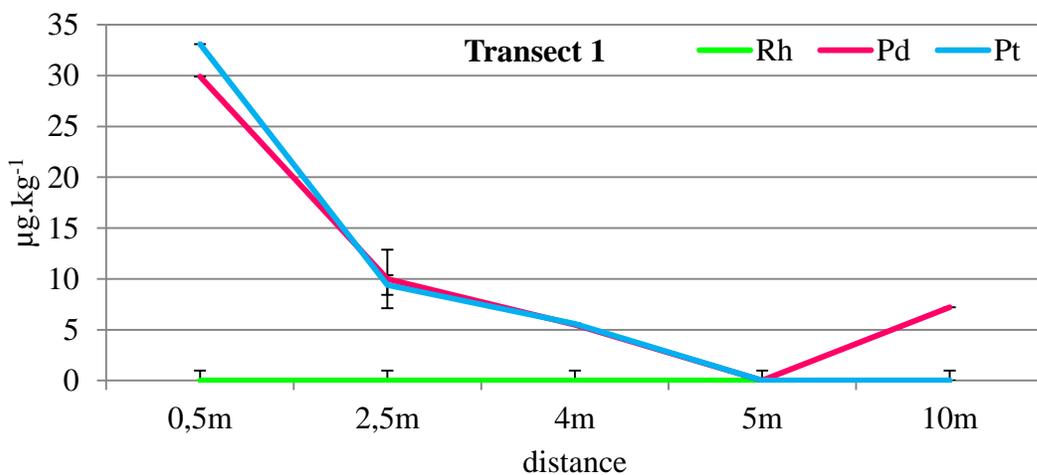
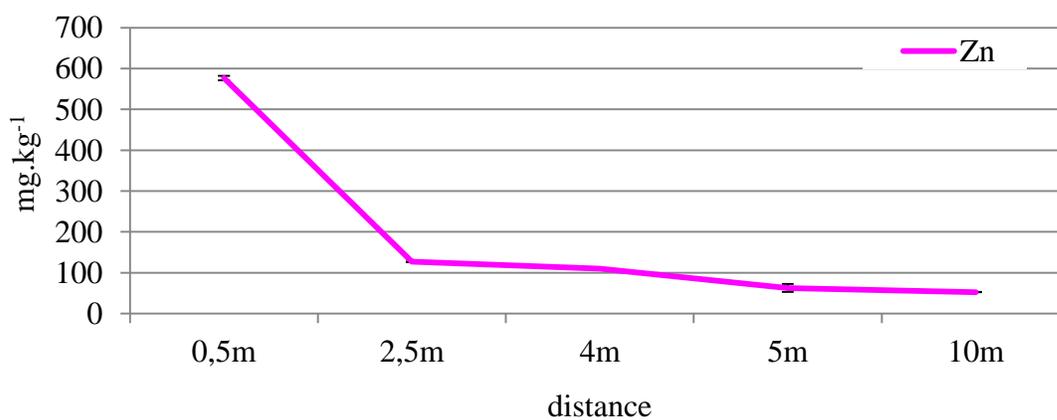
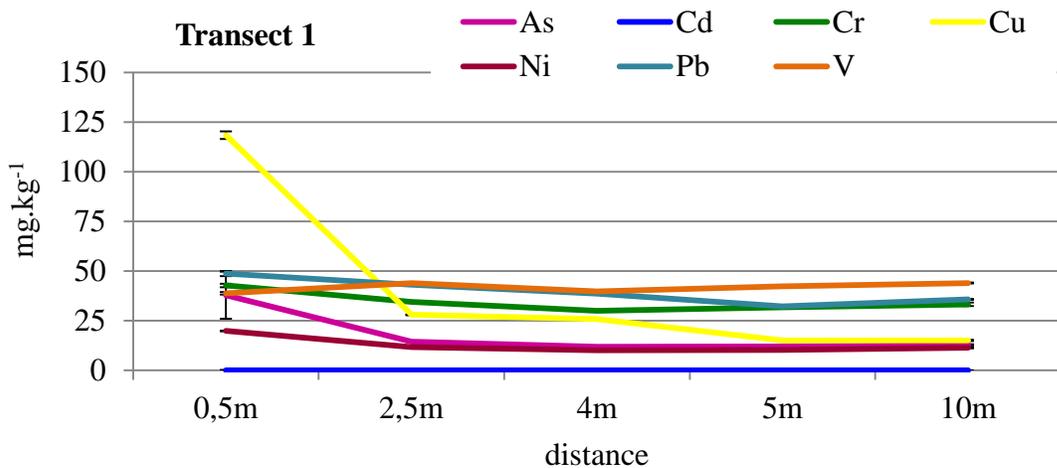


Figure 39 : Evolution des teneurs en EGP dans les premiers 5 cm du sol lors du 1^{er} prélèvement de sol dans les transects 1, 2 et 3

Tableau 44 : Evolution des teneurs en EGP à la profondeur 5 - 10 cm du sol (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) lors du 1^{er} prélèvement de sol dans les transects 1, 2 et 3

Transect	Distance de la route	Rh	Pd	Pt
1	2,5m	-	9,2 ± 2,64	-
	4m	-	-	-
	5m	-	-	-
	10m	-	-	-
2	2,5m	-	6,04 ± 0,59	5,89 ± 0,20
	4m	-	-	-
	5m	-	-	-
	10m	-	-	-
3	2,5m	-	7,3	-
	4m	-	-	-
	5m	-	-	-
	10m	-	-	-



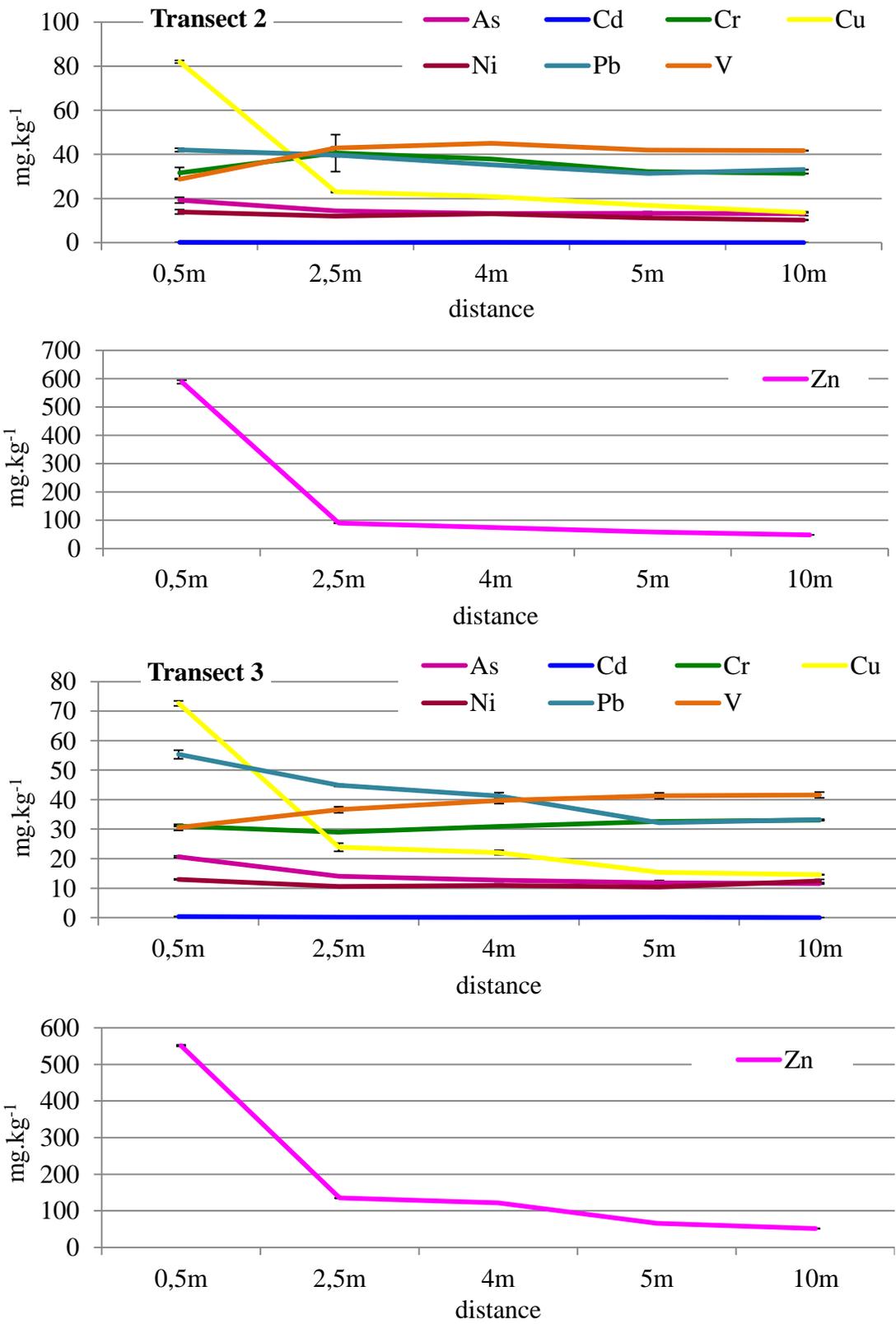
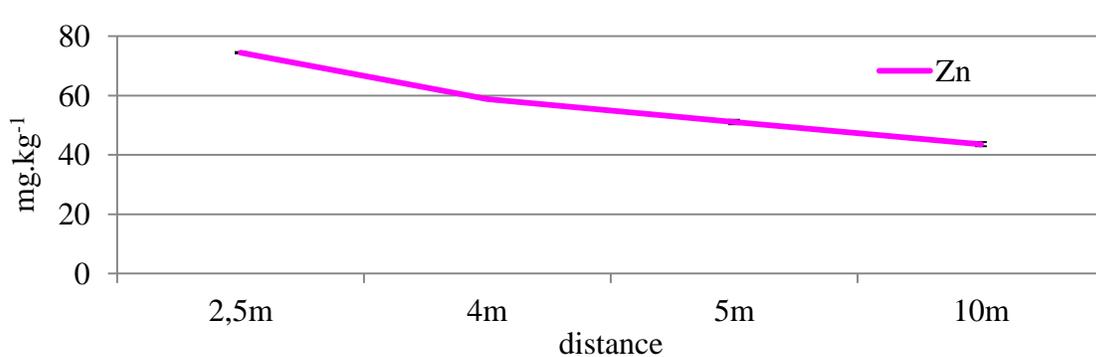
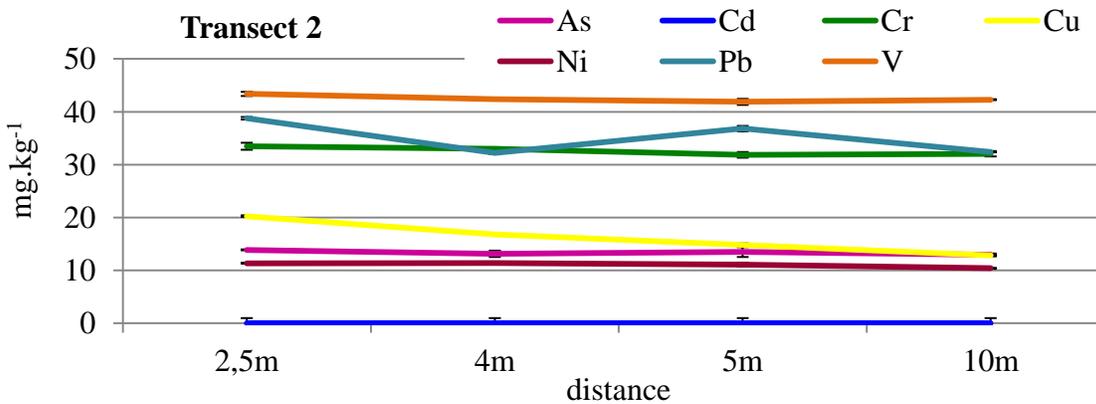
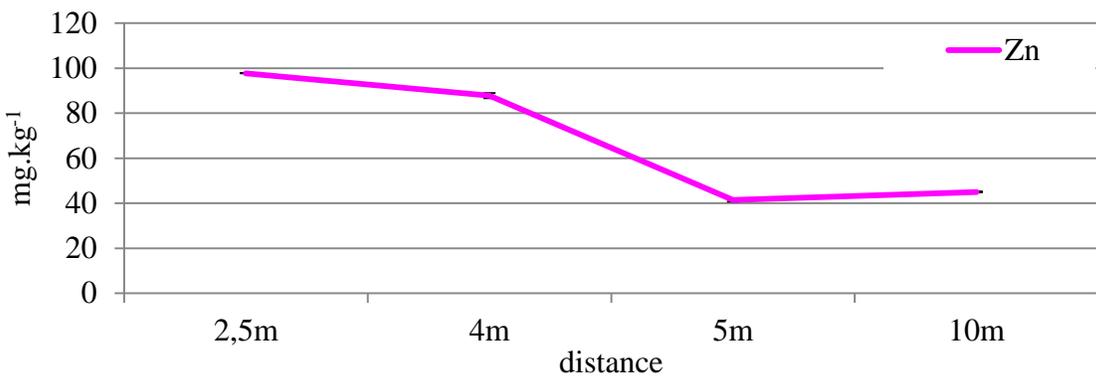
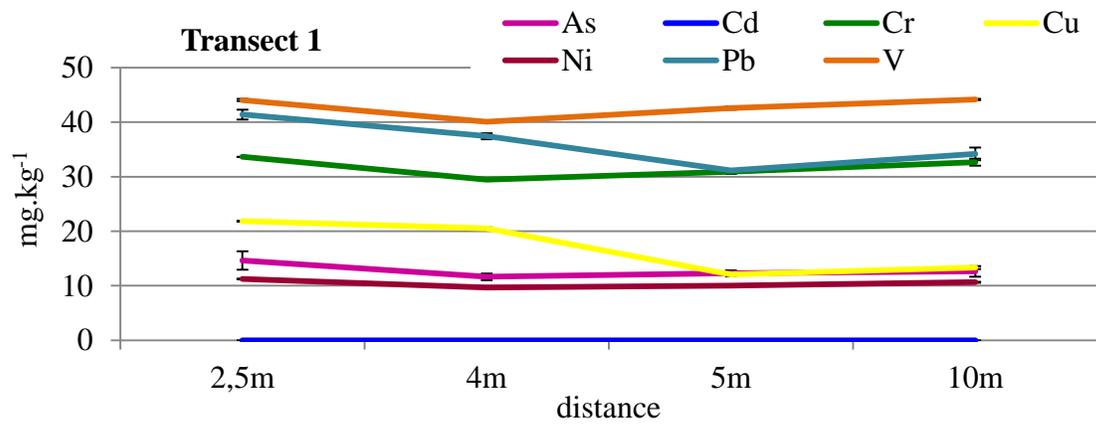


Figure 40 : Evolution des teneurs en ETM dans les premiers 5 cm du sol lors du 1^{er} prélèvement de sol dans les transects 1, 2 et 3



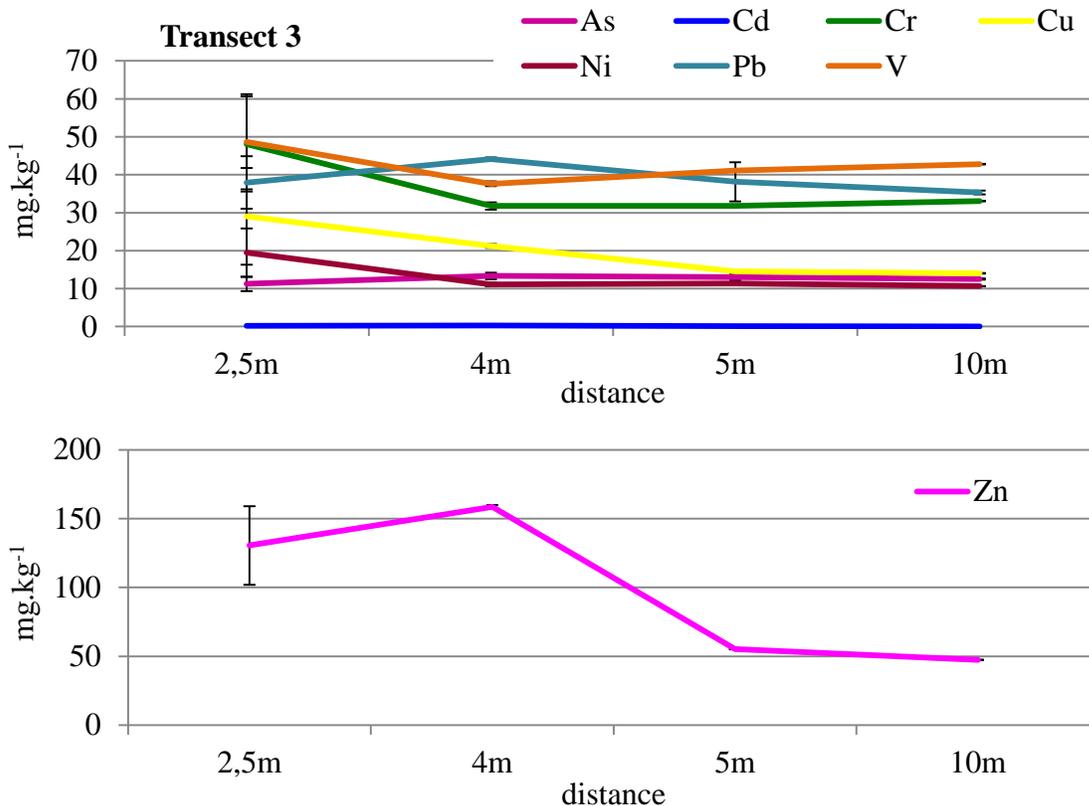


Figure 41 : Evolution des teneurs en ETM à la profondeur 5 - 10 cm du sol lors du 1^{er} prélèvement de sol

Teneurs totales en EGP : campagne 2

Les teneurs des EGP sont plus élevées dans les sols prélevés lors de la 2^{ème} campagne. Les EGP sont présents principalement à 25 cm de distance de la route (**Figure 42**). Comme mentionné dans la littérature, nous observons que les niveaux des EGP dans le sol diminuent avec la distance à la route (**Annexe 15**). Les niveaux de Pt, Pd et Rh dans les couches supérieures du sol échantillonné proche de la route (à une distance de 15 - 25 cm) sont respectivement 8, 8 et 11 fois supérieures à leurs niveaux dans les sols échantillonnés à une distance de 230 - 260 cm de la route.

Les teneurs des EGP dans la couche 5 - 10 cm sont du même de grandeur que la couche de surface sauf pour les transects 2 et 4 (**Figure 43**). Les teneurs des EGP sur le transect 2 sont deux fois plus fortes en profondeur (5 - 10 cm). Sur le transect 4 en revanche, ces teneurs dans la couche profonde sont deux fois plus faibles que celles retrouvées dans la couche de surface. Ceci peut s'expliquer par la composition du sol de surface sur ces transects. Le sol de surface sur

le transect 4 est très riche en débris végétaux (des feuilles) ; ce sol est donc potentiellement plus riche en matière organique à la surface. En revanche, le sol de surface sur le transect 2 est plus sableux. Nous pouvons donc conclure que le sol sableux permet le lessivage des éléments vers la couche profonde, tandis que la matière organique participe à la rétention des EGP.

Les teneurs en EGP dans les sols de cette campagne correspondent aux valeurs basses et moyennes de la littérature (**Tableau 11**).

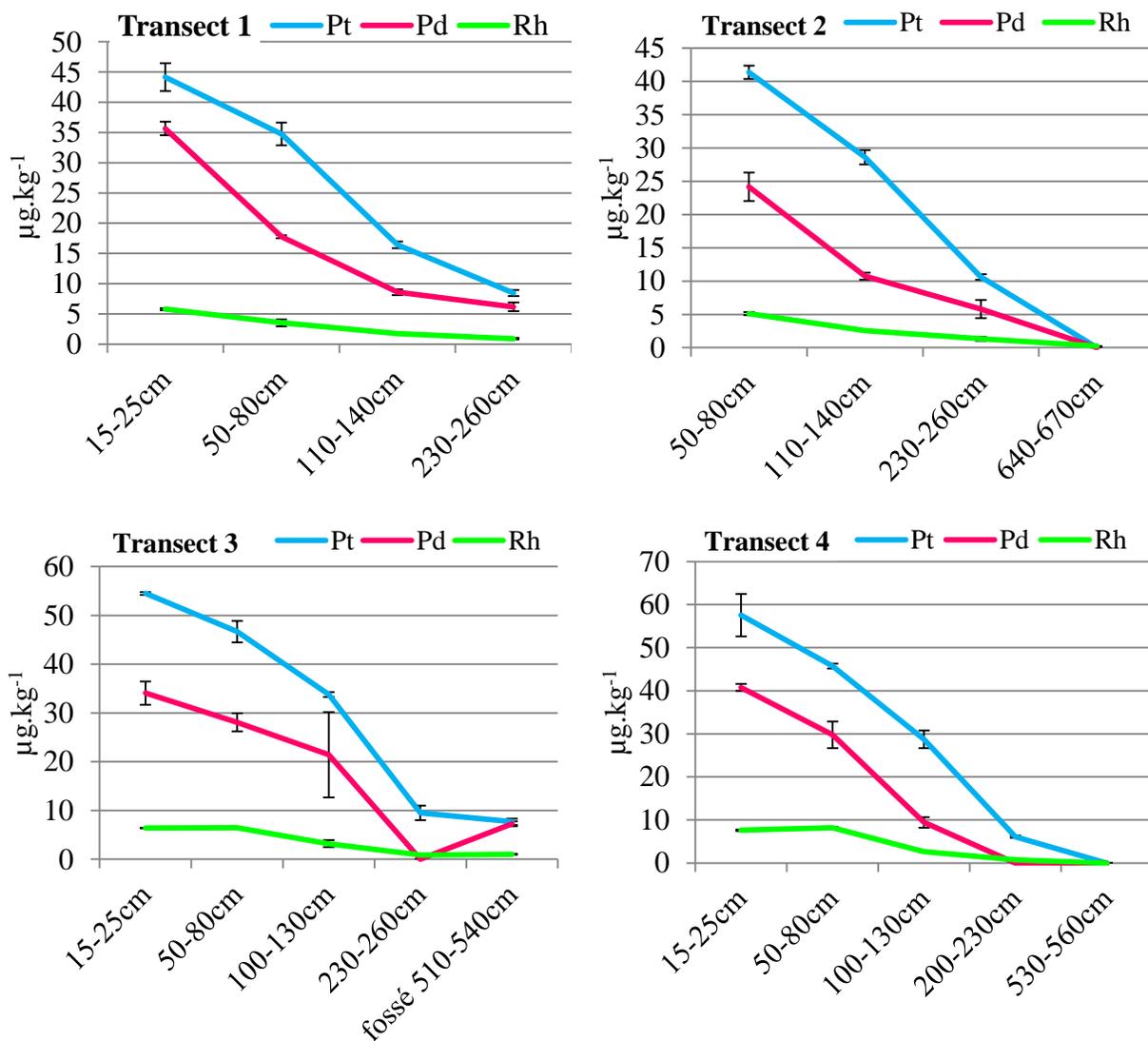


Figure 42 : Evolution des teneurs en EGP dans les premiers 5cm du sol lors du 2^{ème} prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4

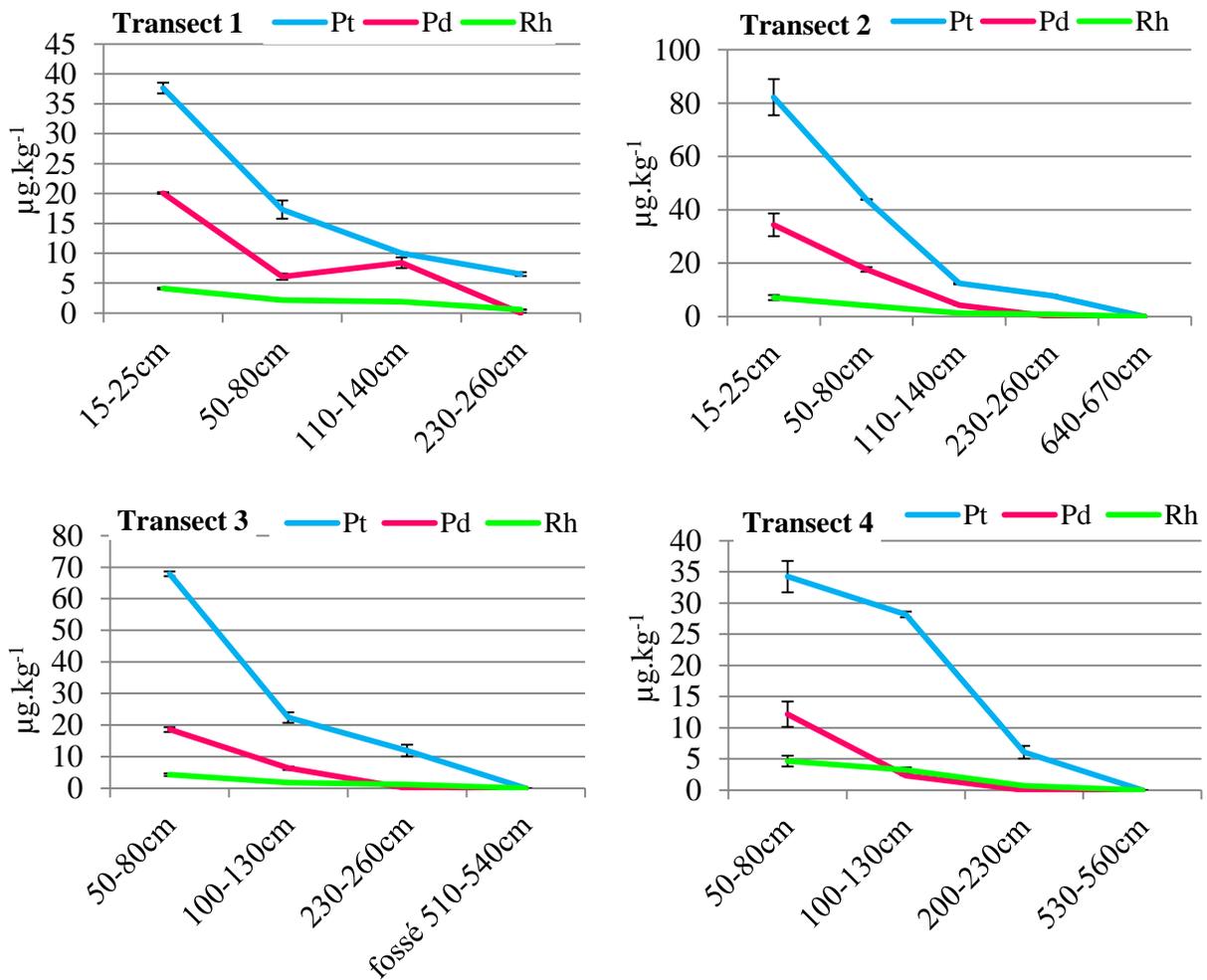
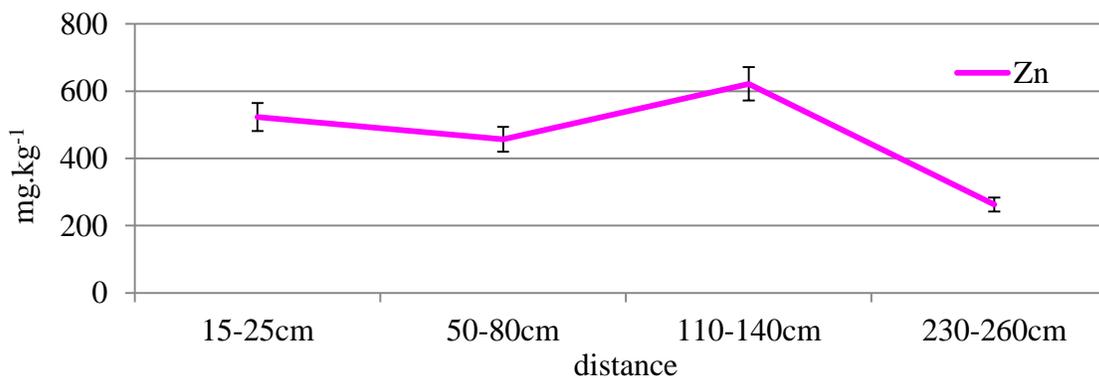
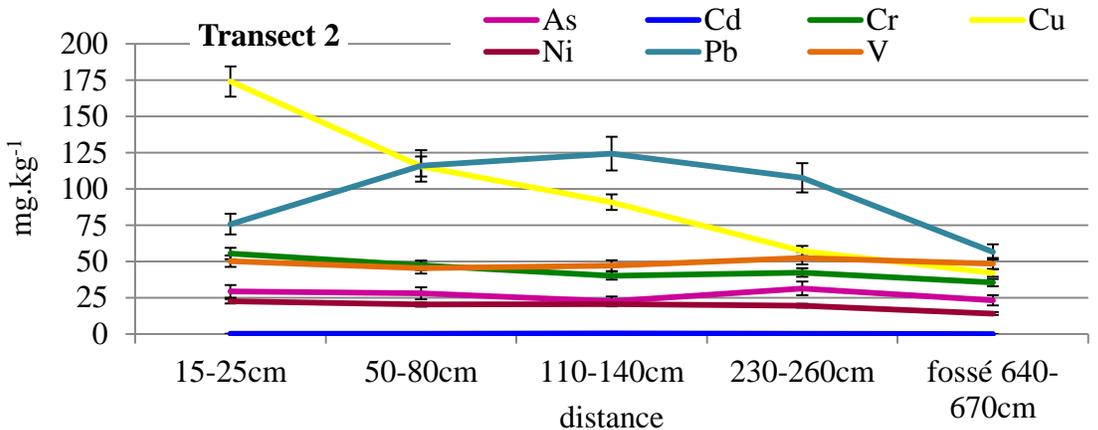
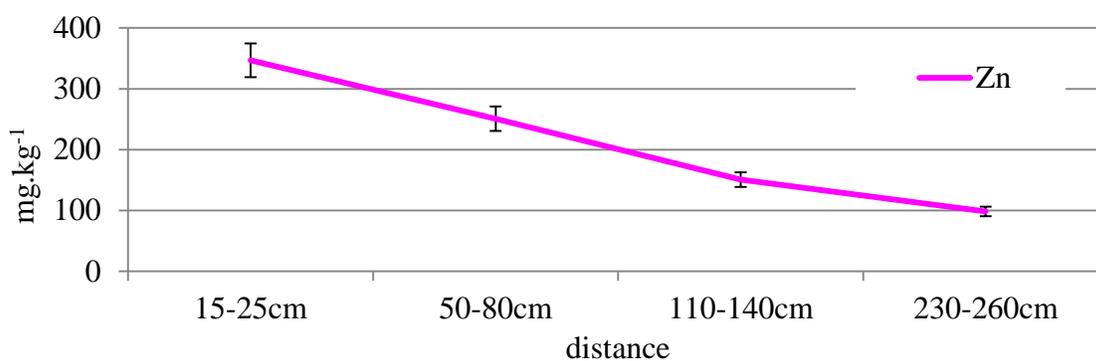
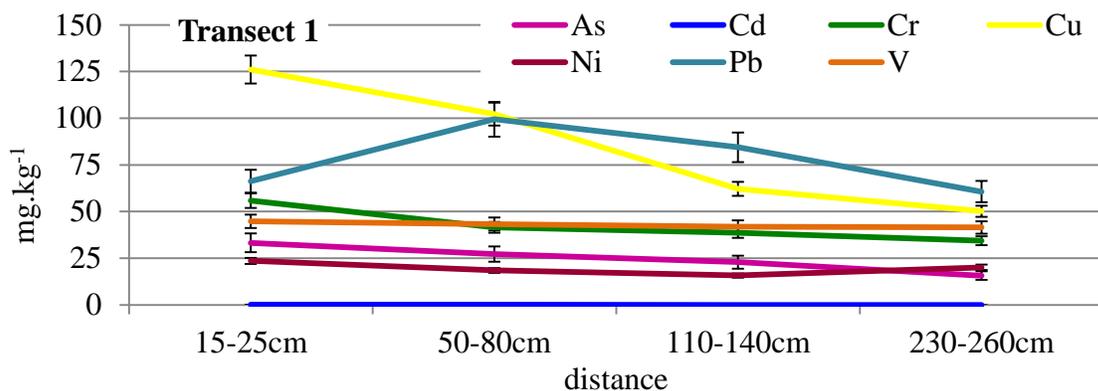


Figure 43 : Evolution des teneurs en EGP à la profondeur 5 - 10 cm du sol lors du 2^{ème} prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4

Teneurs totales en ETM : campagne 2



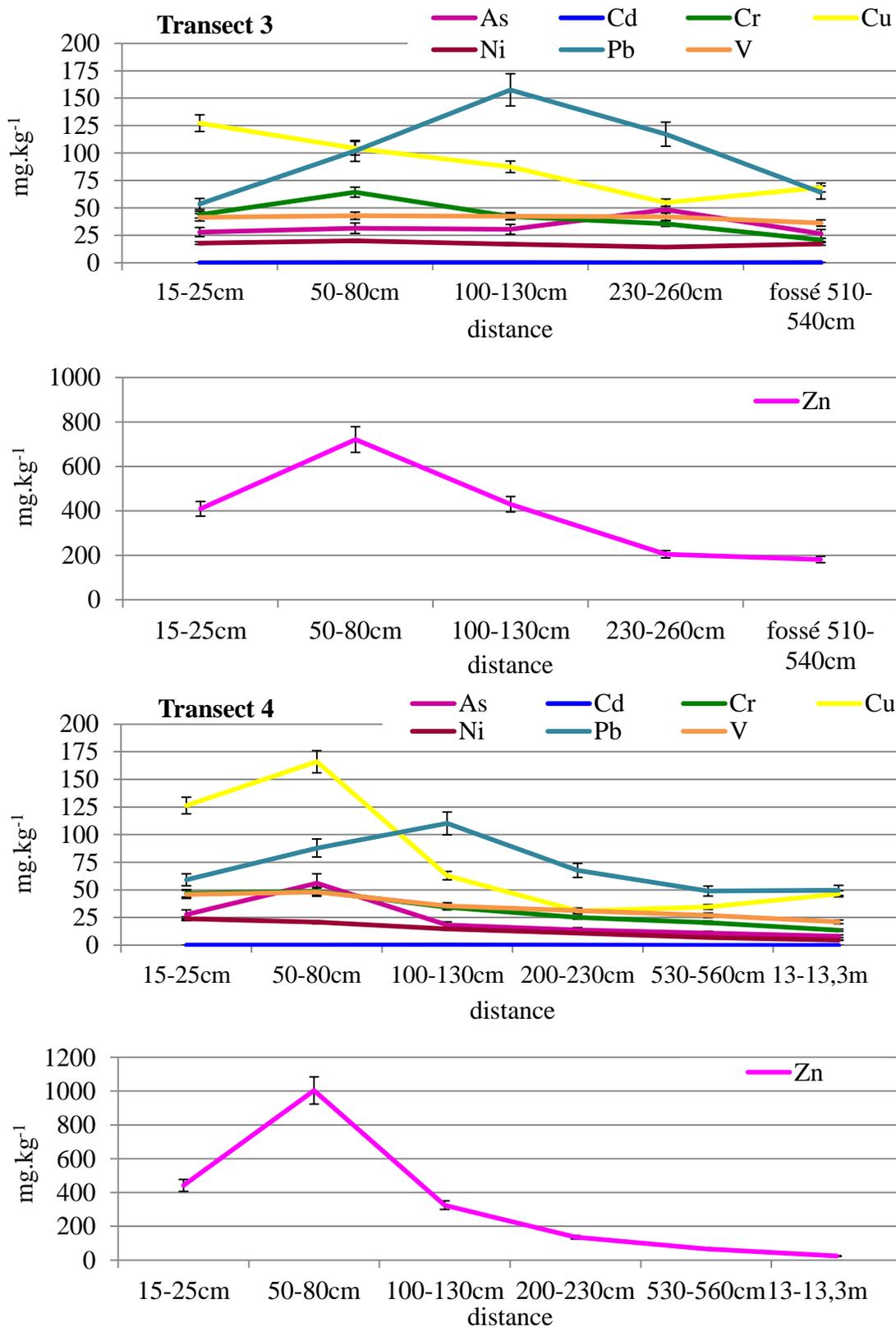
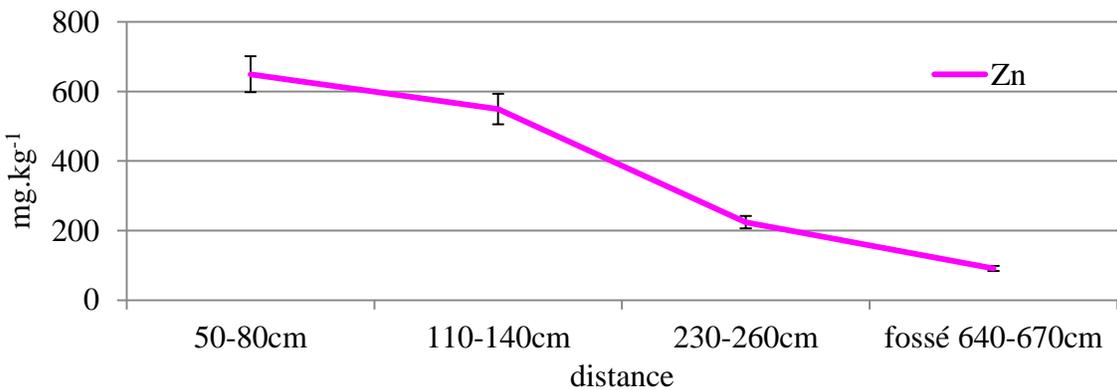
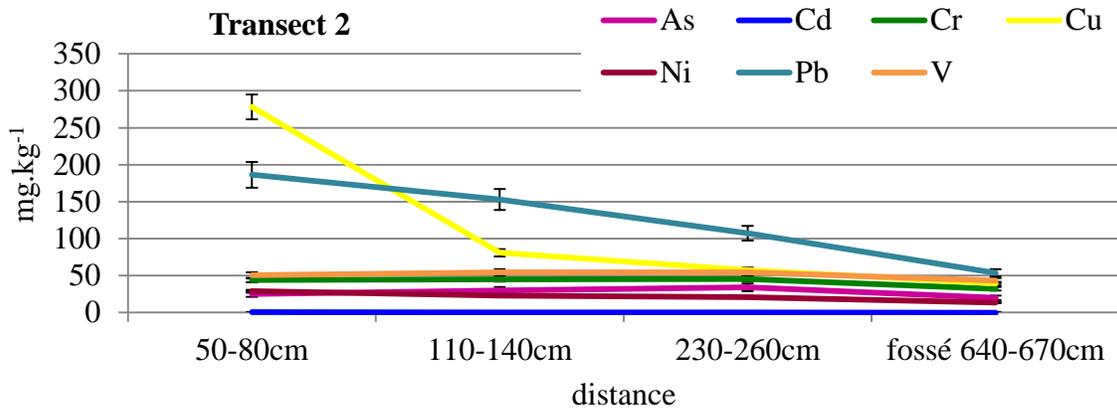
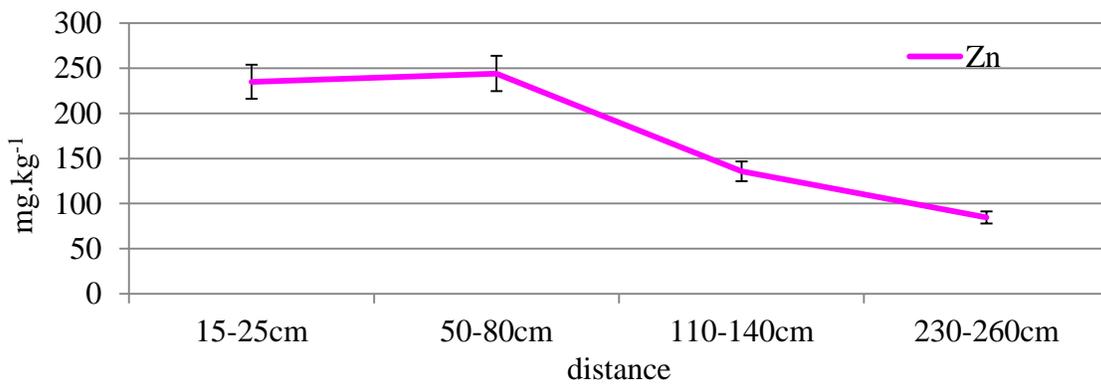
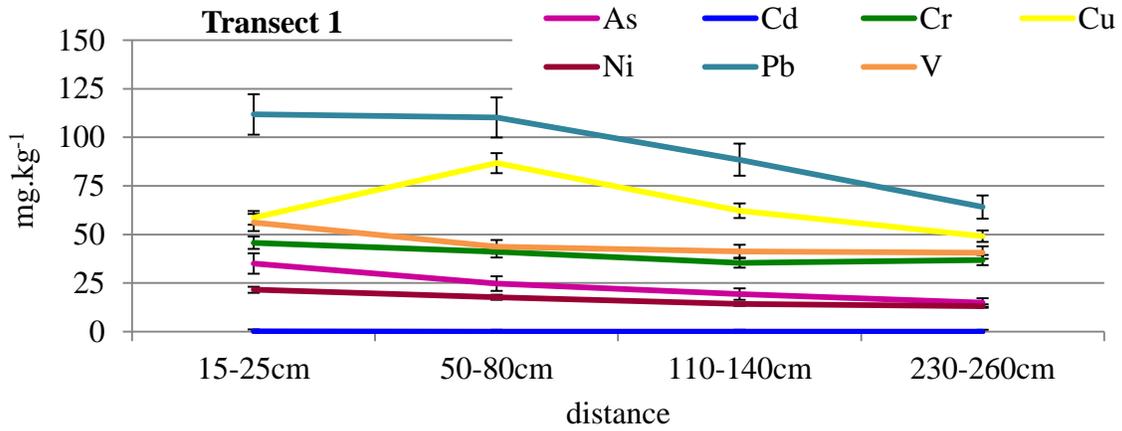


Figure 44 : Evolution des teneurs en ETM dans les premiers 5cm du sol lors du 2^{ème} prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4



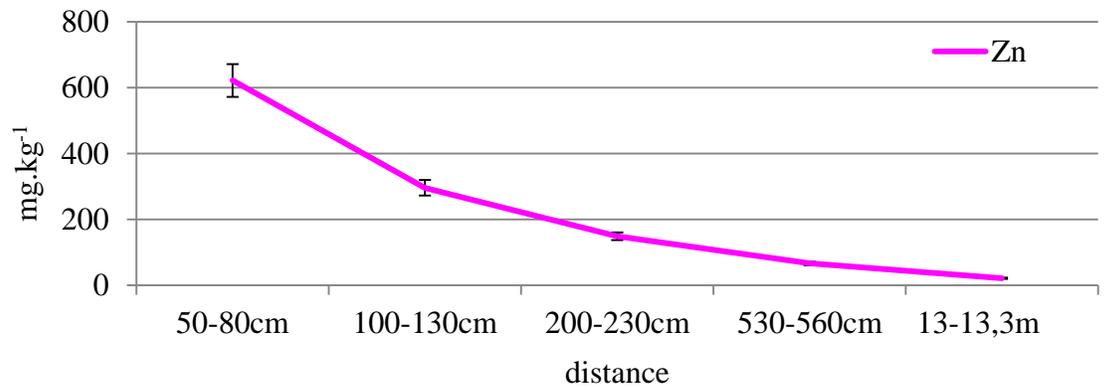
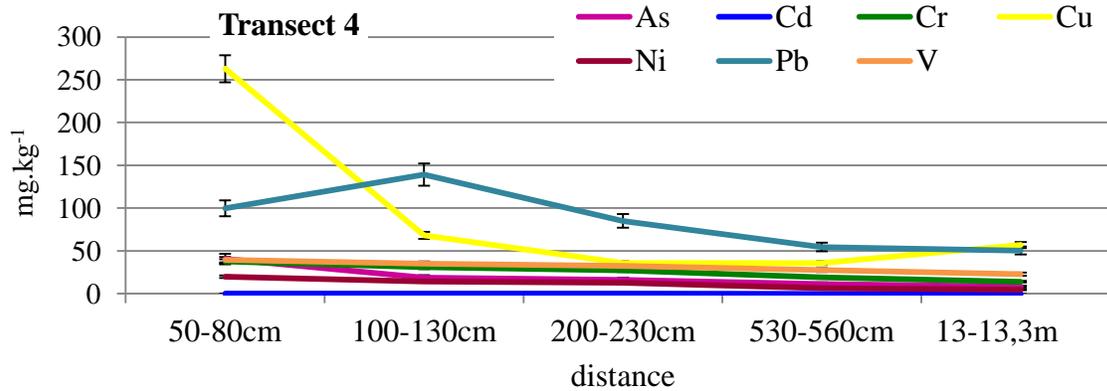
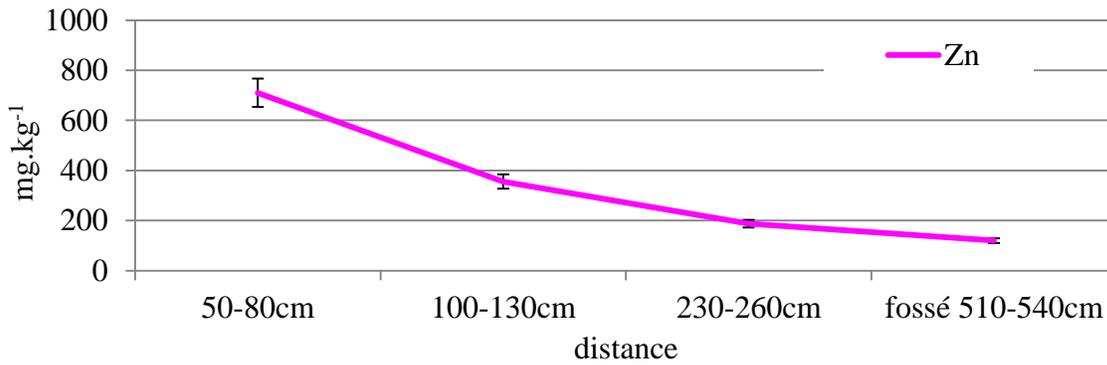
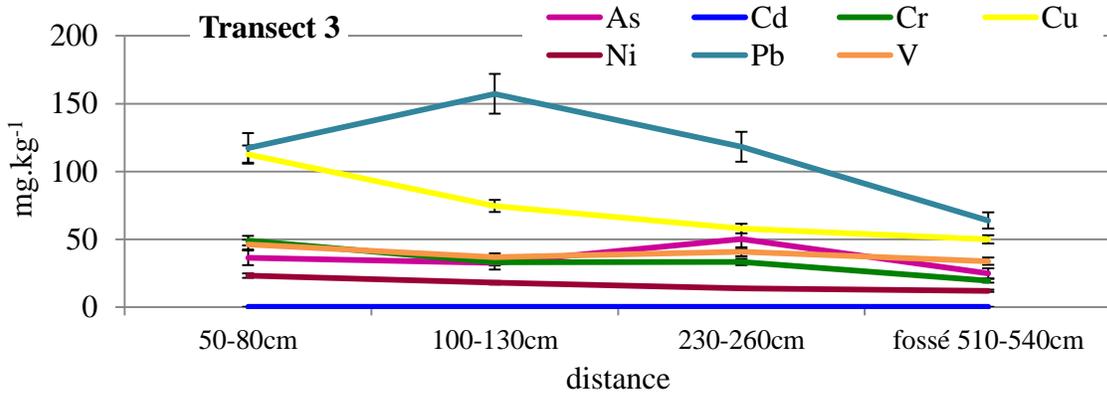


Figure 45 : Evolution des teneurs en ETM à la profondeur 5 - 10 cm du sol lors du 2^{ème} prélèvement de sol dans les transects 1, 2, 3 et 4

Nous observons que tout comme pour les EGP, les concentrations en ETM diminuent également en s'éloignant de la route (**Figure 44 et Figure 45**). Comme pour la 1^{ère} campagne de prélèvement, Cu présente une teneur de l'ordre de 120 mg.kg⁻¹, à 15 - 25 cm de la route. Zn présente des teneurs élevées, variant entre 300 et 1000 mg.kg⁻¹ (**Annexe 16**) Ces valeurs élevées sont supérieures aux valeurs de la médiane des sols français (Baize, 2000). Seules les teneurs de Cu et Zn diminuent avec la distance à la route. Les autres ETM (à l'exception de Pb dont les teneurs sont de l'ordre de 100 mg.kg⁻¹) présentent des teneurs inférieures à 50 mg.kg⁻¹, sans réelle variation quand on s'éloigne de la route.

Les teneurs en ETM à la profondeur 5 - 10 cm sont du même ordre de grandeur que dans la couche supérieure.

III.1.2.4. Les eaux de ruissellement

Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau 45** présente les paramètres physico-chimiques déterminés pour deux échantillons d'eau de ruissellement issue du pont de Chevire (récupérées au mois de mars 2017 et février 2018). Le pH est proche de la neutralité pour les deux échantillons. La conductivité en revanche est plus élevée dans le 1^{er} échantillon collecté en mars 2017 (échantillon utilisé pour les expérimentations en flacon), peut-être en raison d'un salage juste avant le prélèvement. Les teneurs en MES sont élevées dans les deux échantillons.

Dans l'ensemble, ces deux échantillons présentent des valeurs, pour les paramètres étudiés, comparables aux valeurs observées pour d'autres études dans la région nantaise.

Tableau 45 : Paramètres physico-chimiques déterminés pour les eaux de ruissellement

Eau de ruissellement	pH	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	MES (mg.L ⁻¹)
mars 2017	7,98	978	315
février 2018	7,67	268	644

Concentrations totales en EGP

La concentration des EGP a été déterminée dans les eaux de ruissellement selon le protocole présenté § II.2.2. Les concentrations en EGP sont inférieures à la limite de quantification dans les eaux de ruissellement prélevées en mars 2017. Cela pourrait être expliqué par une pluviométrie importante sur les jours précédents le prélèvement (10,9 mm la veille du prélèvement, <http://www.meteociel.fr>). Il a particulièrement plu durant l'automne 2016 et l'hiver 2017 à Nantes, ce qui a été un problème pour pouvoir prélever des échantillons d'eaux de ruissellement bien représentatifs du lessivage de la chaussée.

Le 2^{ème} prélèvement d'eau de ruissellement a été effectué le 13 février 2018. La pluviométrie était de 0,6 mm la veille du prélèvement (<http://www.meteociel.fr>). Le **Tableau 46** présente les concentrations en EGP, pour cet échantillon, dans les fractions dissoutes, particulières et totales. La concentration en Pt est inférieure à la limite de quantification dans la fraction dissoute. Pt est ainsi présent uniquement sous forme particulaire. Les concentrations en Pd et Rh sont supérieures dans la fraction particulaire. Ces éléments sont donc majoritairement présents sous forme particulaire.

En comparant des concentrations dans les eaux de pluie dans cette étude avec celles rapportées dans la bibliographie (**Tableau 8**), nous observons que la concentration en Pt dans l'eau de pluie analysée (67 ng.L⁻¹ en fraction dissoute) se trouve dans la gamme supérieure de celle trouvée par Laschka et Nachtwey, (1993) pour une analyse d'eau de pluie (1,4 - 74,5 ng.L⁻¹).

La concentration en Pd dans l'eau de pluie (118 ng.L⁻¹ en fraction dissoute et 539 ng.L⁻¹ en fraction particulaire) est de même ordre que les concentrations de cet élément rapportées dans les eaux d'un lac et les eaux souterraines dans l'étude de Wood et Vlassopoulos, (1990) ; 118 - 412 ng du Pd L⁻¹.

La concentration du Rh dans la fraction particulaire correspond également à celle dans l'eau de rivière et de lac étudiée par Soyol-Erdene et Huh, (2012) (200 ng du Rh L⁻¹).

Tableau 46 : Concentrations en EGP (ng.L⁻¹) des eaux de ruissellement prélevées en février 2018

Fraction	Pt	Pd	Rh
	LQ = 50 ng.L ⁻¹	LQ = 50 ng.L ⁻¹	LQ = 10 ng.L ⁻¹
Dissoute (<0,45 µm)	<LQ	118 ± 172	23 ± 37
Particulaire	67 ± 28	539 ± 666	207 ± 144

Concentrations totales en ETM

Les **Figure 46** et **Figure 47** présentent les concentrations en ETM dans les fractions dissoutes, particulaires et totales des deux échantillons d'eaux de ruissellement. Les normes réglementaires (NQE, 2015) et les valeurs guides environnementales (Ineris, 2015) fournissent des valeurs réglementaires en ETM (en µg.L⁻¹) dans les eaux de surface, et peuvent être utilisées pour évaluer la qualité de ces eaux de ruissellement (**Tableau 47**). En comparant les concentrations retrouvées dans les eaux de ruissellement avec les valeurs réglementaires, nous observons une très forte pollution pour tous les ETM. Les concentrations des ETM dans les eaux de ruissellement sont 3 fois (pour Cd) et jusqu'à 280 fois (pour Cu) plus fortes que les valeurs réglementaires.

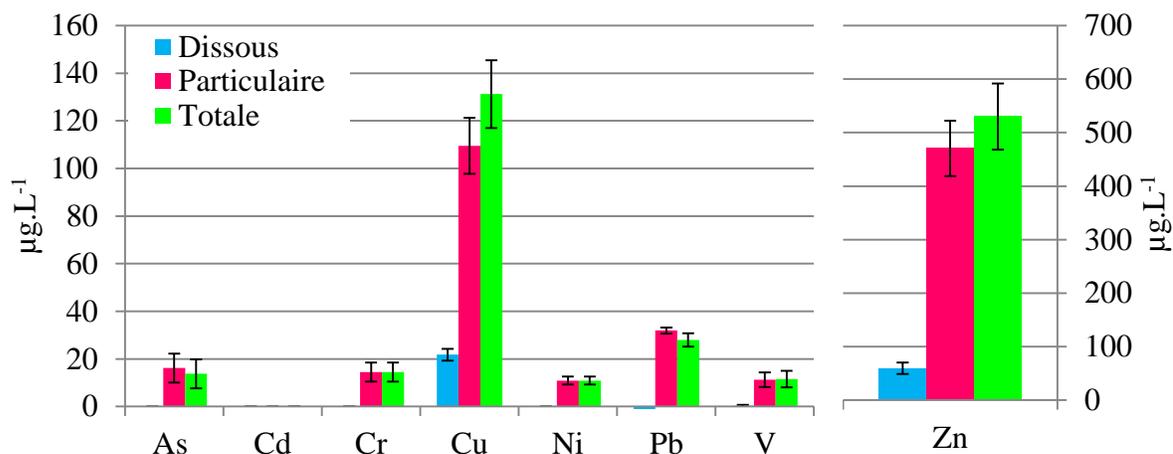


Figure 46 : Concentration en ETM dans les fractions dissoute, particulaire et totale des eaux de ruissellement prélevées en mars 2017

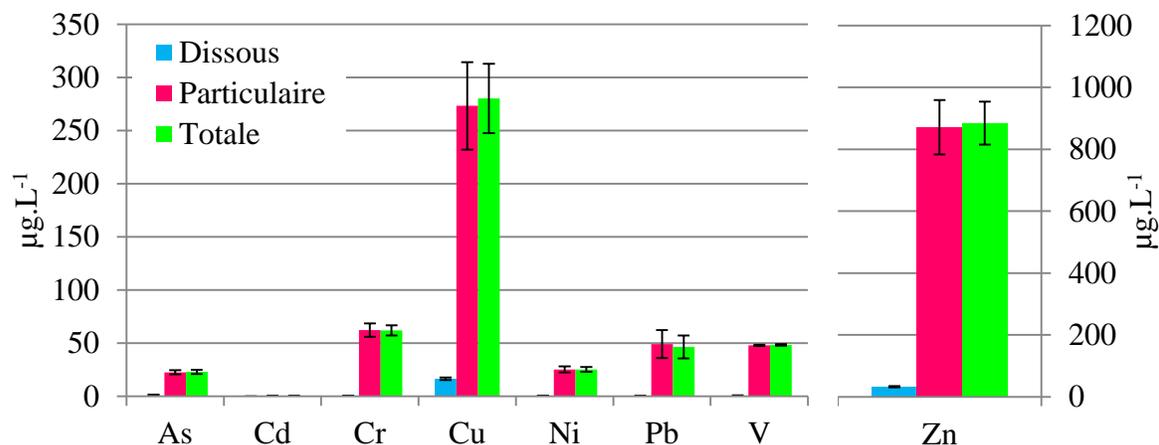


Figure 47 : Concentration en ETM dans les fractions dissoute, particulaire et totale des eaux de ruissellement prélevées en février 2018

Tableau 47 : Comparaison des concentrations en ETM dans les eaux de ruissellement avec les valeurs réglementaires pour les eaux de surface (en µg.L⁻¹)

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
NQE*/ VGE**	0,83*	0,08 - 0,25*	3,4*	1,0*	4,0*	1,2*	2,5**	7,8*
Mars 2017	14 ± 6	-	14 ± 4	131 ± 14	11 ± 2	28 ± 3	12 ± 4	530 ± 62
Février 2018	23 ± 2	0,2 ± 0,2	65 ± 5	280 ± 33	25 ± 2	46 ± 11	48 ± 1	885 ± 69

*Arrêté du 27/07/2015 du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et de l'Energie (NQE-MA, eaux de surface intérieures)

**Valeurs guides environnementales (Ineris, 2015)

III.1.2.5. Le sédiment de bassin de rétention

Le bassin de Cheviré à Nantes est suivi par l'Ifsttar depuis sa mise en service en 1991. Nous pouvons observer l'augmentation des concentrations en EGP dans ces sédiments depuis 1998 jusqu'à notre prélèvement de sédiments en 2016 (**Figure 48**).

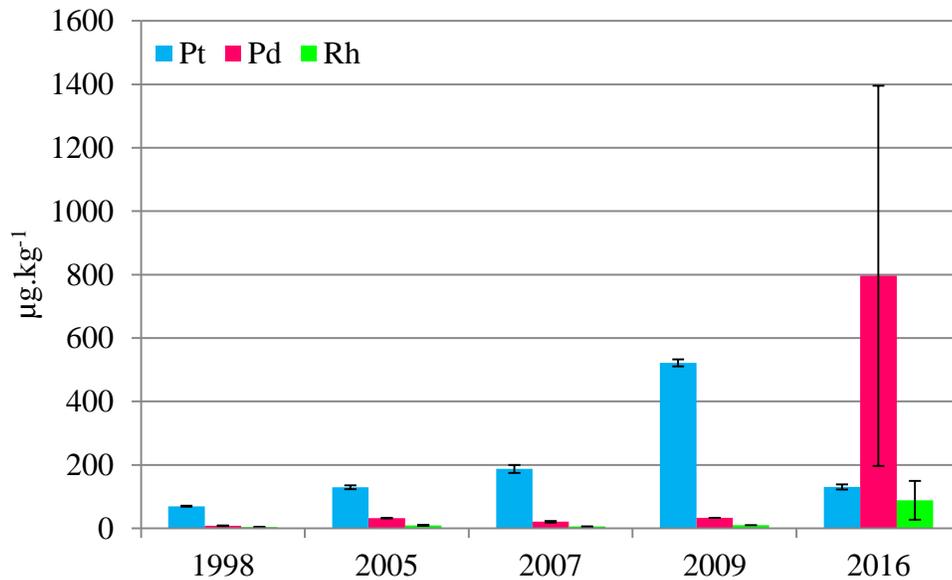


Figure 48 : Évolution des concentrations en EGP dans les sédiments du bassin de Cheviré à Nantes

Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau 48** présente les paramètres physico-chimiques déterminés pour les sédiments du bassin de Cheviré à Nantes. Le pH de ces sédiments est neutre à légèrement acide avec une variation comprise entre 6,2 - 7,6, en accord avec les résultats obtenus dans des études précédentes (Durand, 2003 ; El Mufleh, 2011). La conductivité des sédiments est faible et varie de 71 à 154 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. En revanche, le taux de carbone organique varie entre 42,4 et 128 g.kg^{-1} , entre l'entrée et la sortie du bassin. Cela s'explique par la présence moins importante de végétation et de débris végétaux à l'entrée du bassin. La granulométrie laser montre que les sédiments en entrée de bassin sont plus grossiers que dans le reste du bassin. Globalement, la granulométrie des sédiments est nettement plus fine que celle observée lors d'une étude précédente (El Mufleh, 2011) qui montrait des sédiments sableux, dû à l'accumulation de matériaux (mélange sable et sédiments) à l'entrée du bassin et au développement important de la végétation dans le bassin intervenus entre temps.

Tableau 48 : Paramètres physico-chimiques évalués pour les sédiments du bassin de Cheviré (moyenne \pm écart-type)

Sédiments	Granulométrie Laser			pH	Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Matières volatiles (%)	[C] (g.kg^{-1})
	D10	D50	D90				
CH1	5,09	49,95	326	$7,6 \pm 0,1$	154 ± 44	6,5	44 ± 1
CH2	3,33	19,75	130	$6,2 \pm 0,9$	72 ± 16	6,1	$42,4 \pm 0,4$
CH3	2,94	15,7	94	$6,2 \pm 0,1$	71 ± 23	15,6	110 ± 1
CH4	3,62	19,23	106	$6,7 \pm 0,1$	114 ± 20	14	102 ± 2
CH5	3,99	31	877	$6,12 \pm 0,08$	59 ± 17	19,4	128 ± 6

Teneurs totales en EGP

La **Figure 49** (**Annexe 17**) présente les teneurs en EGP dans les sédiments des cinq zones (CH1, CH2, CH3, CH4 et CH5) du bassin de Cheviré. Nous observons que dans les zones 2, 3 et 4, Pd présente des teneurs supérieures à Pt et Rh, ce qui est en accord avec nos observations dans les échantillons précédents. Pt et Rh présentent, respectivement, des teneurs du même ordre de grandeur entre les zones 1, 3, 4 et 5. En revanche, les teneurs de Rh et Pd sont beaucoup plus élevées dans la zone 2 (CH2). Les teneurs des trois EGP sont supérieures aux valeurs rapportées dans la bibliographie (**Tableau 9**). L'échantillon de la zone CH2 présentant une forte teneur en Pd a été choisi pour les analyses plus détaillées de la distribution des EGP en fonction de la granulométrie (partie II.3.2.) et à partir d'extractions séquentielles (partie II.3.3.).

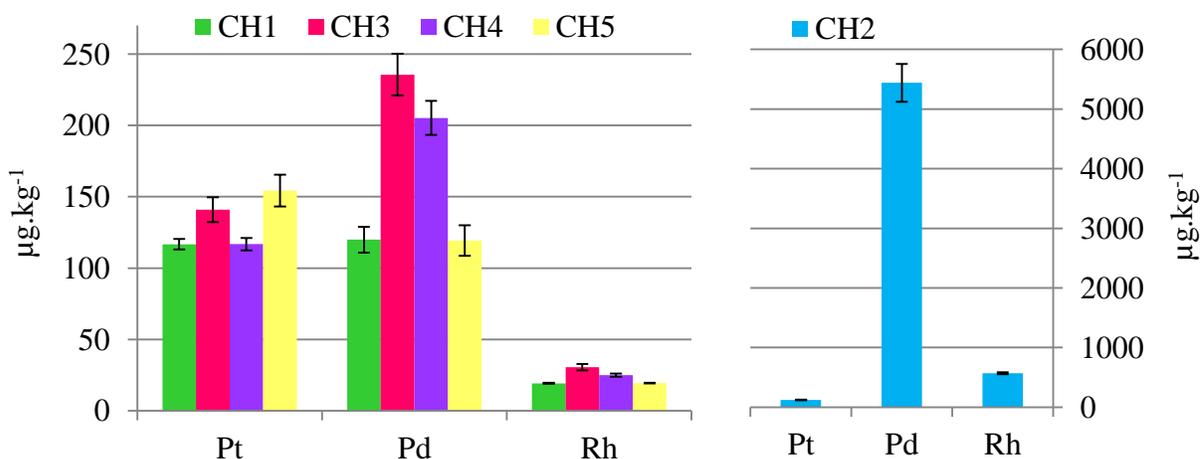


Figure 49 : Concentrations en EGP dans les sédiments du bassin de Cheviré

Teneurs totales en ETM

La **Figure 50 (Annexe 18)** présente les teneurs en ETM dans les sédiments des cinq zones (CH1, CH2, CH3, CH4 et CH5) du bassin de Cheviré. L'ordre d'abondance des métaux traces dans les sédiments est : Zn > Cu > Pb > Cr > V > Ni > As > Cd. Il n'existe pas de seuils réglementaires de qualité des sédiments des bassins. Cependant, il existe un certain nombre de référentiels permettant de qualifier la qualité des sédiments (**Tableau 49**). En se basant sur ces seuils, nous observons une légère pollution en As, Cr, Ni et Pb. En revanche une forte pollution en Cu et Zn existe dans ces sédiments de bassin. Le seul élément inférieur à l'ensemble des valeurs règlementaires utilisées ici est Cd.

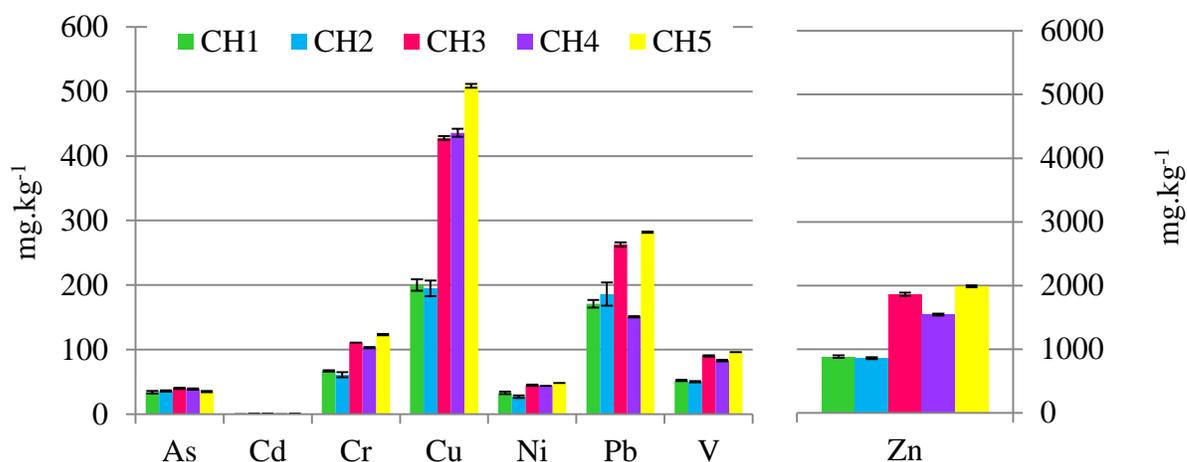


Figure 50 : Concentrations en ETM dans les sédiments de Cheviré

Tableau 49 : Comparaison des concentrations moyennes des ETM (en mg.kg⁻¹) sur l'ensemble des 5 zones du bassin de Cheviré avec les seuils réglementaires

Normes		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Arrêté du 9 Août 2006 (R. 214-1 du code de l'environnement)	Seuil* (sédiments cours d'eau ou canaux) - Niveau de référence S1	30	2	150	100	50	100	300
Normes hollandaises (NMHSPE, 2000) **	Valeur cible	29	0,8	100	36	35	85	140
	Valeur d'intervention	55	12	380	190	210	530	720
Valeurs moyennes sur les 5 zones		37	0,6	93	353	39	210	1428

*Sur la fraction inférieure à 2 mm ; la teneur à prendre en compte est la teneur maximale mesurée

**Pour un sol dont les teneurs sont : en matière organique de 10 % et en argile de 25 %

III.2. Analyse des ratios

Dans les monolithes en céramique

Le **Tableau 50** présente les ratios entre les EGP pour les trois monolithes étudiés. Les pots catalytiques commerciaux contiennent initialement 1 à 3 g de Pt, 0,1 à 0,3 g de Rh et 0,3 à 2,5 g de Pd, dont les ratios typiques sont : environ 10 pour Pt/Rh et environ 1 pour Pt/Pd (Petrucci, 2000). Contrastant avec ces données, les ratios moyens obtenus pour notre étude sont faibles de l'ordre de 0,005 pour Pt/Pd, et 0,044 pour Pt/Rh, pour les monolithes A et B. Le monolithe C présente des ratios Pt/Pd et Pt/Rh plus élevés. A l'opposé, les ratios Pd/Rh sont du même ordre de grandeur quel que soit le monolithe. Nous observons clairement le remplacement de Pt par Pd dans les pots catalytiques plus récents.

Tableau 50 : Ratios des EGP (moyenne \pm écart-type) retrouvés pour les monolithes

Monolithe	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
A	0,0028 \pm 0,0001	0,023 \pm 0,002	8 \pm 1
B	0,0076 \pm 0,0001	0,066 \pm 0,008	9 \pm 1
C	805 \pm 105	7125 \pm 668	8,9 \pm 0,5

Dans les émissions en sortie du pot d'échappement

Les ratios des EGP dans le gaz d'échappement du véhicule Euro 3 sont de l'ordre de 37,6 pour Pt/Pd, 6,24 pour Pt/Rh et 0,196 pour Pd/Rh (**Tableau 51**). Les ratios Pt/Pd et Pt/Rh n'ont pas pu être calculés pour les autres véhicules en raison des concentrations en Pt non quantifiables. De plus, le ratio Pd/Rh augmente en général des véhicules Euro 3 aux véhicules plus récents (Euro 4 et 5). Nous observons de nouveau le remplacement de Pt par Pd dans les catalyseurs récents.

Tableau 51 : Ratios des EGP (moyenne \pm écart-type) retrouvés pour les gaz d'échappements

Véhicule	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
Euro 3 Essence	37,6	6,24	0,196
Euro 3 Diesel	-	-	-
Euro 4 Essence	-	-	4 \pm 2
Euro 4 Diesel	-	-	0,49
Euro 5 Essence	-	-	6,23
Euro 5 Diesel	-	-	-

Dans les particules atmosphériques

Site urbain : boulevard Victor Hugo

Les ratios entre les EGP peuvent être déterminés que sur une période de prélèvement (du 2 au 31 mars 2018), pour les filtres HAWP, où nous avons pu doser les trois éléments. Ces ratios sont : 0,02 pour Pt/Pd, 0,16 pour Pt/Rh et 8 ± 3 pour Pd/Rh. Zereini et al. (2012) ont trouvé des fortes variabilités de 0,3 à 19,2 pour les ratios de Pt/Rh pour les PM_{10} (particules de diamètre < $10 \mu m$) (moyenne de 3,8), et de 0,2 à 24,3 pour Pd/Pt.

Site confiné : tunnel de Nanterre - La Défense

Le ratio de Pd/Rh varie de 5,1 à 5,9 ($5,5 \pm 0,3$) dans les échantillons de PM_{10} prélevés dans le tunnel de Nanterre-La Défense à Paris. Les ratios Pt/Pd et Pt/Rh ne peuvent être calculés dans ces échantillons de PM_{10} à cause des concentrations non quantifiables de Pt.

Dans le cas des dépôts secs, nous observons des ratios identiques pour les trois échantillons (**Tableau 52**). Le ratio Pt/Pd varie de 0,6 à 0,7. Le ratio Pd/Rh varie de 4,6 à 5,5, ce qui est proche des ratios trouvés dans la fraction PM_{10} du tunnel ($5,5 \pm 0,3$) et PM_{10} du site urbain ouvert (8 ± 3). Le ratio Pt/Rh moyen de 3 est en revanche supérieur à celui trouvé dans la fraction PM_{10} prélevée sur le filtre HAWP à Nantes (0,16).

Tableau 52 : Ratios des EGP retrouvés pour les dépôts secs

Hauteur	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
50 cm	0,598	3,194	5,344
125 cm	0,565	3,090	5,471
200 cm	0,724	3,319	4,587

Nous observons des ratios, pour les deux échantillons de poussières déposées, qui sont comparables à ceux observés dans les dépôts secs mais aussi dans la fraction PM_{10} du tunnel ($5,5 \pm 0,3$) et dans la fraction PM_{10} prélevée sur le filtre HAWP à Nantes (8 ± 3) (**Tableau 53**).

Tableau 53 : Ratios des EGP retrouvés pour les poussières déposées dans le tunnel

	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
Chevrons	0,57	2,93	5,12
Appareils	0,59	2,96	5,02

Dans les poussières de chaussée

Site urbain : boulevard Victor Hugo

Le **Tableau 54** présente les ratios entre les EGP pour les poussières de chaussée en site ouvert. Ces ratios, avec les valeurs entre 0,34 et 0,8 pour le ratio Pt/Pd, 3,2 et 5,6 pour le ratio Pt/Rh et 7,3 et 10,44 pour le ratio Pd/Rh, sont du même ordre de grandeur que les ratios documentés dans la littérature pour les EGP dans les pots catalytiques commerciaux, avec les rapports typiques de 10 pour Pt/Rh et 1 pour Pt/Pd (Petrucci, 2000).

Tableau 54 : Ratios des EGP retrouvés pour les poussières de chaussées

Poussières	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
1 ^{ère} campagne	0,2 ± 0,1	2 ± 1	10,4 ± 0,2
2 ^{ème} campagne	0,8 ± 0,3	5,6 ± 1	7 ± 2
3 ^{ème} campagne	0,6 ± 0,1	4,3 ± 0,5	7 ± 1
4 ^{ème} campagne	0,34 ± 0,09	3,2 ± 0,9	10 ± 2

Site confiné : tunnel de Nanterre - La Défense

Les ratios entre les EGP dans ces poussières de chaussée (**Tableau 55**) sont de l'ordre de 0,45 à 0,83 pour Pt/Pd, 2,93 à 3,57 pour Pt/Rh et 3,91 à 6,85 pour Pd/Rh. En comparant ces ratios avec ceux retrouvés dans les poussières de chaussée du boulevard Victor Hugo, nous n'observons pas de différences significatives, sauf pour le ratio Pd/Rh.

Tableau 55 : Ratios des EGP retrouvés pour les poussières de chaussée du tunnel

Poussiere de chaussee tunnel		Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
1 ^{ère} campagne	Zone 1	0,45 ± 0,04	3,1 ± 0,4	6,9 ± 0,4
	Zone 2	0,6 ± 0,2	2,9 ± 0,3	4,7 ± 0,7
2 ^{ème} campagne	Zone 1	0,8 ± 0,1	3,6 ± 0,2	4,3 ± 0,5
	Zone 2	0,79 ± 0,01	3,11 ± 0,04	3,91 ± 0,01

Dans le sol de bord de route

Le ratio Pt/Pd dans le sol en surface (0 - 5 cm), prélevé au cours de la première campagne, sur le premier transect, varie de 1,11 pour le sol prélevé en bord de route (à 0,5 m), à 1,02 pour le sol prélevé à 4 m de la route (**Tableau 56**). En raison des concentrations en Pt non

quantifiables, ce ratio pour les transects 2 et 3 n'a pu être calculé sauf pour le sol prélevé en bord de route (à 0,5 m), avec une valeur variant de 1,02 pour le transect 2 à 1,93 pour le transect 3. Le ratio Pd/Rh est uniquement calculable dans le sol prélevé à 2,5 m de la route pour le transect 3, avec une valeur de 0,75.

Le ratio Pt/Pd, dans le sol prélevé à la profondeur de 5 - 10 cm, est uniquement calculable dans le sol prélevé à 2,5 m loin de la route sur le transect 2 avec une valeur de 0,98 (**Tableau 57**). Les ratios de Pt/Rh et Pd/Rh n'ont pas été calculés pour l'ensemble des échantillons de sol prélevés lors de la première campagne.

Tableau 56 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 1 (couche 0 - 5 cm)

Transect	Distance à la route (m)	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
1	0,5	1,11	-	-
	2,5	0,94	-	-
	4	1,02	-	-
	5	-	-	-
	10	-	-	-
2	0,5	1,02	-	-
	2,5	-	-	-
	4	-	-	-
	5	-	-	-
	10	-	-	-
3	0,5	1,93	-	-
	4	-	-	0,75
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	4	-	-	-

Tableau 57 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 1 (couche 5 - 10 cm)

Transect	Distance à la route (m)	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
1	2,5	-	-	-
	4	-	-	-
	5	-	-	-
	10	-	-	-
2	2,5	0,98	-	-
	4	-	-	-
	5	-	-	-
	10	-	-	-
3	2,5	-	-	-
	4	-	-	-
	5	-	-	-
	10	-	-	-

Le **Tableau 58** présente les ratios des EGP retrouvés pour les sols de surface (0 - 5 cm) prélevés au cours de la deuxième campagne. Les ratios Pt/Pd, Pt/Rh et Pd/Rh observés sont, respectivement, du même ordre de grandeur quand on s'éloigne de la route et cela pour tous les transects.

Les ratios Pt/Pd et Pt/Rh de la couche 5 - 10 cm sont du même ordre de grandeur que ceux pour la couche 0 - 5 (**Tableau 59**). Le ratio Pd/Rh est plus faible pour la couche profonde. En revenant sur les teneurs en Pd et Rh dans les différentes couches, nous observons une diminution plus forte de Pd par rapport à Rh dans la couche 5 - 10 cm. Cela serait en lien avec une mobilité plus importante de Pd dans les sols de bord de route.

Tableau 58 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 2 (couche 0 - 5 cm)

Transect	Distance de la route	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
1	15 - 25 cm	0,16	0,13	0,81
	50 - 80 cm	0,20	0,10	0,51
	110 - 140 cm	0,20	0,10	0,52
	230 - 260 cm	0,15	0,11	0,73
2	50 - 80 cm	0,21	0,12	0,58
	110 - 140 cm	0,24	0,09	0,37
	230 - 260 cm	0,23	0,12	0,55
	640 - 670 cm	-	-	-
3	15 - 25 cm	0,23	0,14	0,60
	50 - 80 cm	0,19	0,12	0,63
	100 - 130 cm	0,15	0,10	0,63
	230 - 230 cm	-	0,10	-
	fossé 510 - 540 cm	0,14	0,14	0,94
4	15 - 25 cm	0,19	0,17	0,89
	50 - 80 cm	0,28	0,14	0,52
	100 - 130 cm	0,28	0,09	0,33
	200 - 230 cm	-	0,12	-
	530 - 560 cm	-	-	-
	13 - 13,3 m	-	-	-

Tableau 59 : Ratio des EGP dans le sol, campagne 2 (couche 5-10 cm)

Transect	Distance de la route	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
1	15 - 25 cm	-	0,09	-
	50 - 80 cm	0,20	0,11	0,53
	110 - 140 cm	0,36	0,13	0,35
	230 - 260 cm	0,23	0,19	0,84
2	15 - 25 cm	0,20	0,09	0,42
	50 - 80 cm	0,23	0,09	0,40
	110 - 140 cm	0,29	0,10	0,34
	230 - 260 cm	-	0,10	-
	640 - 670 cm	-	-	-
3	50 - 80 cm	0,23	0,06	0,27
	100 - 130 cm	0,27	0,08	0,28
	230 - 260 cm	-	0,10	-
	fossé 510 - 540 cm	-	-	-
4	50 - 80 cm	0,38	0,14	0,35
	100 - 130 cm	1,39	0,11	0,08
	200 - 230 cm	-	0,11	-
	530 - 560 cm	-	-	-
	13 - 13,3 m	-	-	-

Les travaux de Schäfer et Puchelt (1998) et Müller et Heumann (2000) justifient une variation dans les ratios par une mobilité plus importante de l'un des éléments. Ils ont observé une diminution significative du ratio Pt/Pd en s'éloignant de la route. Ainsi, ils ont considéré cela comme étant une mobilité plus forte de Pd par rapport à Pt.

A l'inverse de leurs résultats, nos travaux n'indiquent pas une mobilité plus importante de Pd par rapport à Pt. En revanche nous avons observé une diminution du ratio Pd/Rh dans la couche profonde du sol. Ainsi, Pd serait plus mobile que Rh dans les sols de bord de route.

Dans les eaux de ruissellement

Nous observons des ratios quasiment identiques dans les eaux de ruissellement et les autres échantillons (**Tableau 60**) :

- PM₁₀ du site ouvert : 8 pour le ratio Pd/Rh
- PM₁₀ du site confiné : 5,1 à 5,9 pour le ratio Pd/Rh
- Poussières de chaussée du site ouvert : 0,34 à 0,803 pour le ratio Pt/Pd, 3,23 à 5,58 pour le ratio Pt/Rh et 7,3 à 10,44 pour le ratio Pd/Rh.
- Poussières de chaussée du site confiné : 0,45 et 0,83 pour le ratio Pt/Pd, 2,93 et 3,57 pour le ratio Pt/Rh et 3,91 et 6,85 pour le ratio Pd/Rh.
- Poussières déposées du site confiné : 0,6 pour le ratio Pt/Pd, environ 3 pour le ratio Pt/Rh, 5 pour le ratio Pd/Rh
- Dépôts secs du site confiné : 0,57 à 0,7 pour le ratio Pt/Pd, environ 3 pour le ratio Pt/Rh, 4,6 à 5,5 pour le ratio Pd/Rh

Tableau 60 : Ratios des EGP retrouvés pour les eaux de ruissellement

Fraction	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
Dissoute	0,14	1,97	21,05
Particulaire	0,28	0,85	3,41

Le sédiment de bassin de rétention

Les ratios entre les EGP dans les sédiments sont également comparables à ceux observés dans les autres échantillons (**Tableau 61**).

Tableau 61 : Ratios des EGP retrouvés pour les sédiments du bassin de Cheviré

Zone	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
CH1	1,0 ± 0,1	6,1 ± 0,2	6,2 ± 0,6
CH2	0,023 ± 0,001	0,21 ± 0,01	9,5 ± 0,4
CH3	0,6 ± 0,1	4,7 ± 0,7	7,8 ± 0,9
CH4	0,57 ± 0,02	4,7 ± 0,4	8 ± 1
CH5	1,30 ± 0,03	7,9 ± 0,6	6,1 ± 0,6

L'étude des ratios des EGP a mis en évidence notamment pour le ratio Pd/Rh, une cohérence entre la source, soient le monolithe et les gaz d'échappement, et les différents compartiments récepteurs (**Figure 51**). En effet, les valeurs observées pour le ratio Pd/Rh au niveau des gaz émis par les véhicules Euro 4 et Euro 5 sont de 4,31 et 6,23. Des valeurs de l'ordre de 5 à 9 sont observées pour les compartiments PM₁₀, dépôts secs, poussières de chaussées, sol de surface, sédiment.

Il semblerait donc qu'en termes de comportement, Pd et Rh suivent globalement les mêmes processus de transfert après leurs émissions dans l'environnement.

Dans le cas des ratios Pt/Pd et Pt/Rh, cette cohérence depuis la source n'est pas retrouvée. En revanche, une cohérence est trouvée à nouveau une fois dans les zones de dépôt, soient dépôts secs, poussières de chaussées, sol de surface. Les ratios dans ces zones sont supérieurs à ceux à la source. Il semblerait qu'il y ait une mobilité différente entre Pd et Rh d'une part et Pt d'autre part. Pd et Rh seraient plus mobiles que Pt une fois dans les zones de dépôt.

Une nuance reste tout de même à soulever. En effet, le platine étant de moins en moins présent dans les catalyseurs, il a été difficile à quantifier, voire pas du tout quantifié sur certains échantillons.

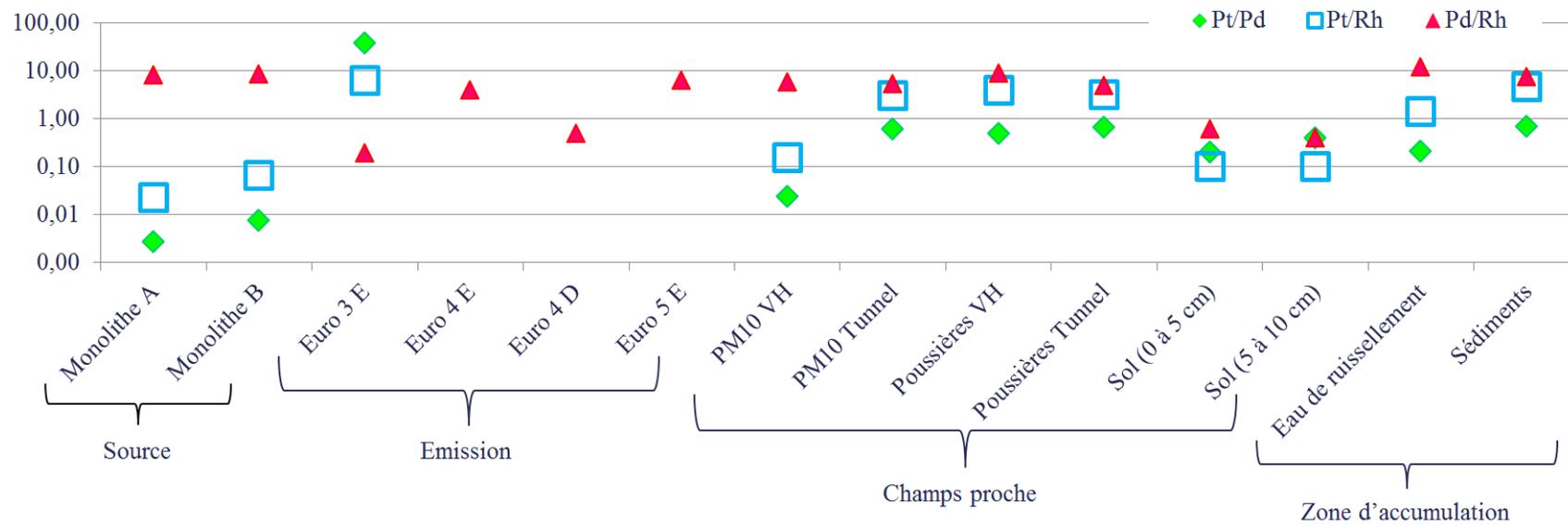


Figure 51 : Ratios entre les EGP de la source, à l'émission et dans différents compartiments de l'environnement

III.3. Distribution des EGP : de la source aux récepteurs environnementaux

III.3.1. Distribution physique : observations microscopiques - MEB

III.3.1.1. La source : le monolithe en céramique

Les **Figure 52**, **Figure 53** et **Figure 54** montrent l'état de surface des monolithes A (40000 km), B (130000 km) et C (370000 km), à différents grossissements. Les canaux du monolithe présentent une surface plus ou moins endommagée. Cet endommagement est fonction du kilométrage. Le monolithe C, possédant le plus grand kilométrage, présente une surface plus endommagée que le monolithe B, qui lui-même possède une surface plus endommagée que le monolithe A. Par ailleurs, nous observons une présence importante de suie à la surface des canaux, notamment pour le monolithe C (**Figure 54**, fort grossissement). La réalisation d'une imagerie de haute qualité de la surface des monolithes étant impossible avec cette couche de suie, les monolithes ont été ainsi lavés successivement avec du n-hexane, du dichlorométhane et de l'acétone afin d'éliminer un maximum de suie. Comme mentionné par Palacios et al, (2000a), nous sommes confrontés à deux difficultés lors de ces observations microscopiques. Ces observations demandent du temps car les teneurs en EGP sont faibles dans les échantillons. De plus, il y a des chevauchements de pics possibles entre éléments lors de l'analyse EDX. Les exemples d'une telle interférence sont : Rh et Cl ; Pd et Cl ; Pt et P et Zr.

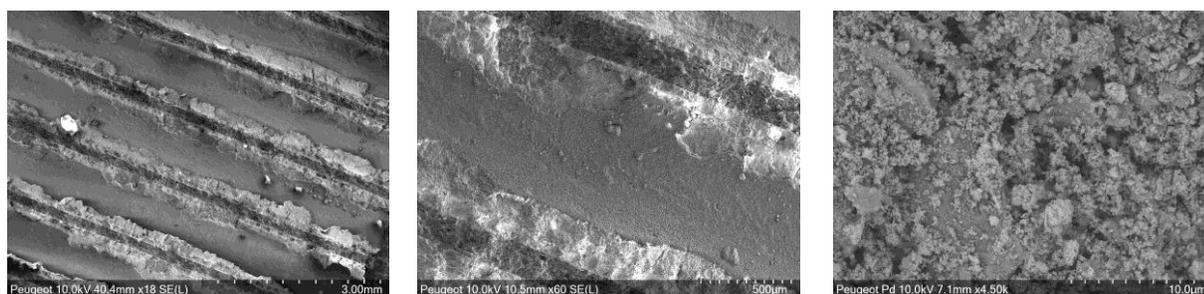


Figure 52 : Images MEB de la surface du monolithe A (40000 km) à différents grossissements

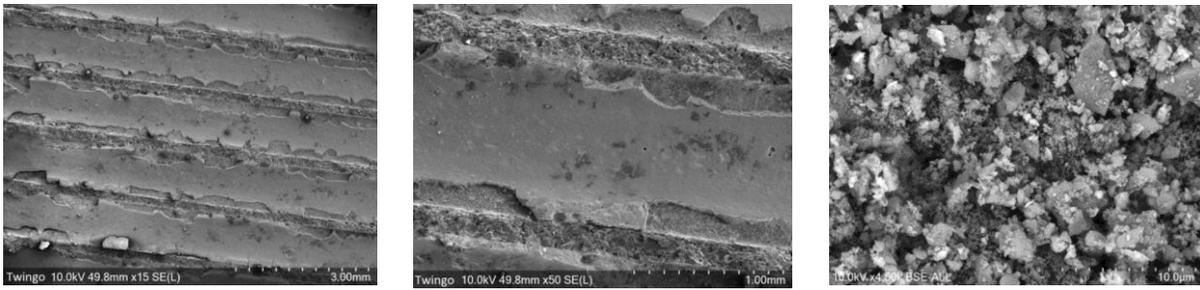


Figure 53 : Images MEB de la surface du monolithe B (130000 km) à différents grossissements

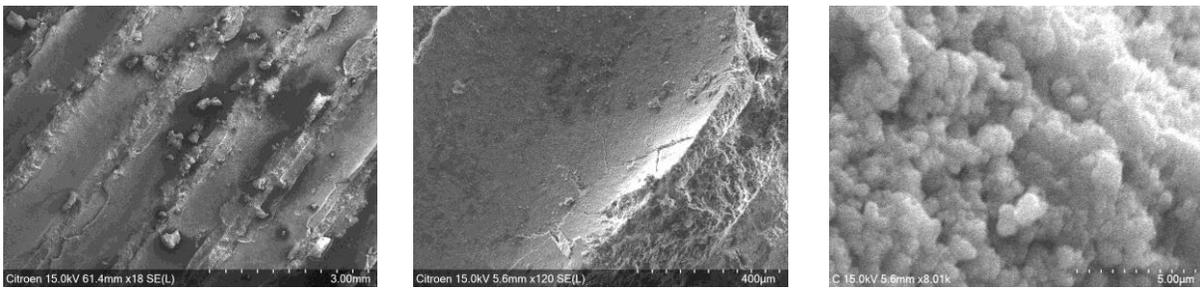


Figure 54 : Images MEB de la surface du monolithe C (370000 km) à différents grossissements

Après le lavage et l'élimination de la plupart de la suie, les images MEB montrent que les monolithes ne sont pas des matériaux homogènes.

La **Figure 55 a et b** présente une image SE d'un fragment, enrobé de suie, à la surface du monolithe A. L'image BSE (**Figure 55 c**) permet d'observer, au sein de ce fragment, une particule ronde de taille environ 280 nm. D'autres particules dispersées, de morphologie identique, peuvent être observées. L'analyse EDX (**Figure 55 d**) à l'endroit de cette particule indique la présence des éléments Al, Si, P, Ca, Zn, La, Ce et Pd. Ces résultats montrent que cette petite particule ronde est une nanoparticule de Pd. La présence des éléments Al, Si, La et Ce permet de dire que la particule est piégée dans le washcoat. Le phosphore et le zinc ont pour origine les lubrifiants et autres huiles moteur (Selby et al, 2005).

Des particules EGP sont associées à des particules plus grossières de washcoat, de suie contenant des traces de lubrifiant.

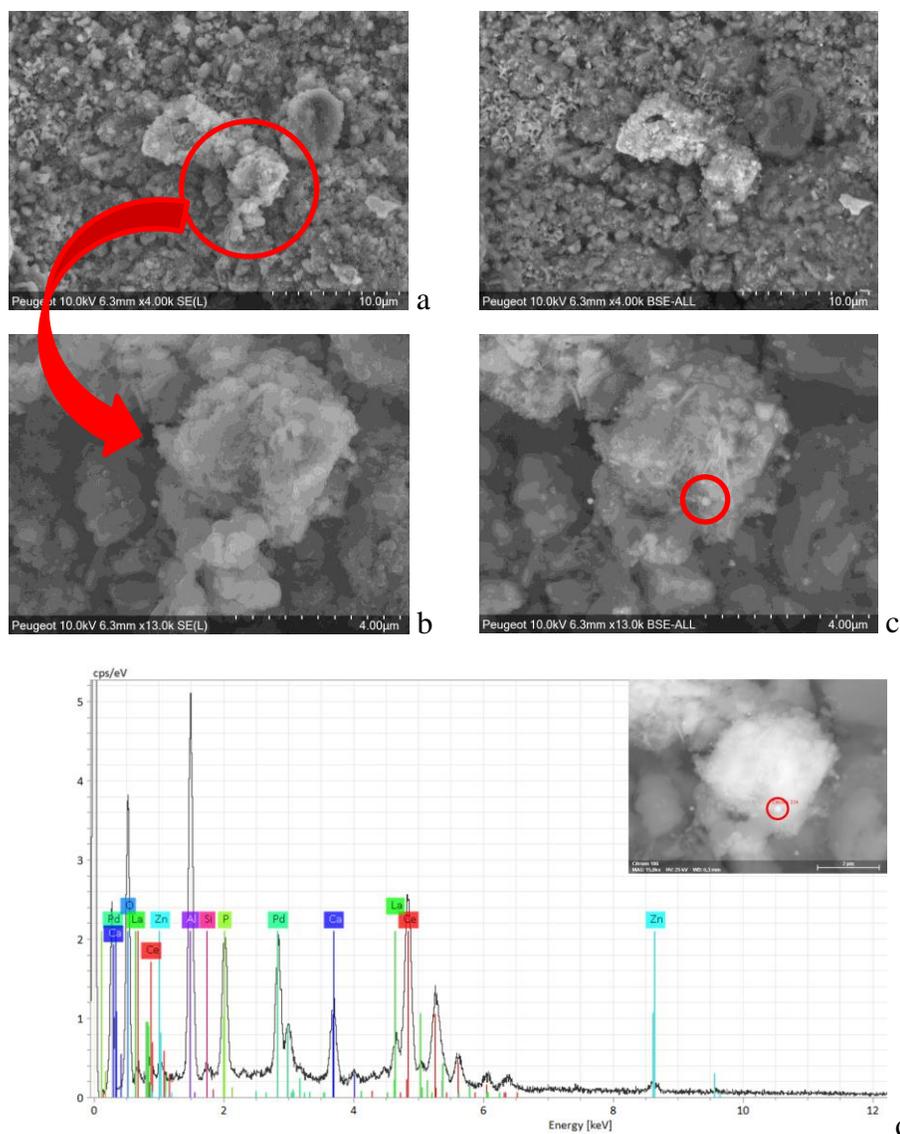


Figure 55 : Images MEB de la surface du monolithe A (40000 km) (a) et zoom (b, c) ; spectre associé (d) d'une particule d'intérêt

De même, la **Figure 56 a et b** présente une image SE d'un fragment à la surface du monolithe A. L'image BSE (**Figure 56 c**) permet d'observer, au sein de ce fragment, une particule ronde de taille d'environ 250 nm. D'autres particules dispersées, de morphologie identique, peuvent être observées. L'analyse EDX (**Figure 56 d**) à l'endroit de cette particule indique la présence des éléments Al, Mg, Si, La, Ce et Pd. Ces résultats montrent également que cette petite particule ronde est une nanoparticule de Pd. La présence des éléments Al, Mg, Si, La et Ce permet de dire que la particule est associée au washcoat.

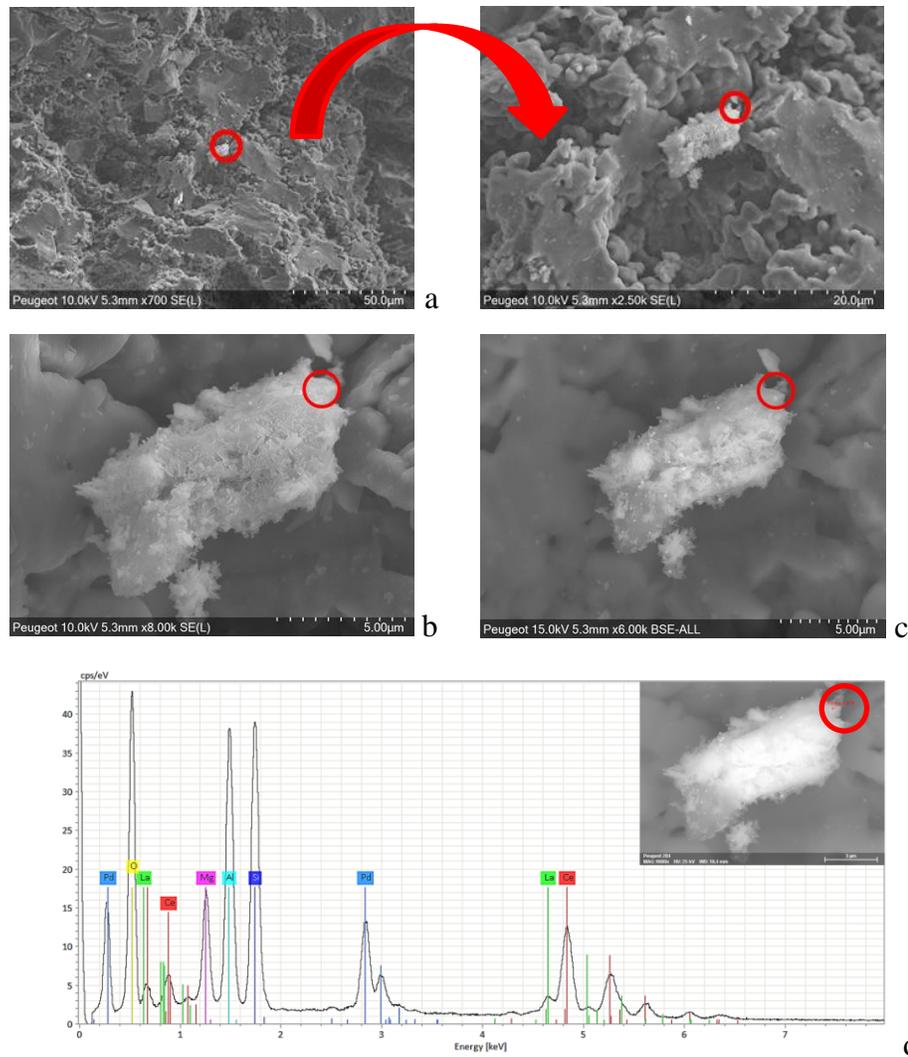


Figure 56 : Images MEB de la surface du monolithe A (40000 km) (a) et zoom (b et c) ; spectre associé (d) d'une particule d'intérêt

La **Figure 57 a et b** présente une image SE de la surface du monolithe B. L'image BSE (**Figure 57 c**) permet d'observer des particules rondes de taille comprise entre 100 et 800 nm, piégées dans la suie. L'analyse EDX (**Figure 57 d**) de la plus grande des particules indique la présence des éléments Al, Ba, Ca, P, Zn, Ce, Pd et Rh. Ces résultats montrent que ces petites particules rondes sont des nanoparticules de Pd et Rh. La présence des éléments Al, Ca et Ce est liée au washcoat. Le baryum et le zinc ont pour origine les lubrifiants et autres huiles moteur (Hermant et al., 1986 ; Selby et al, 2005).

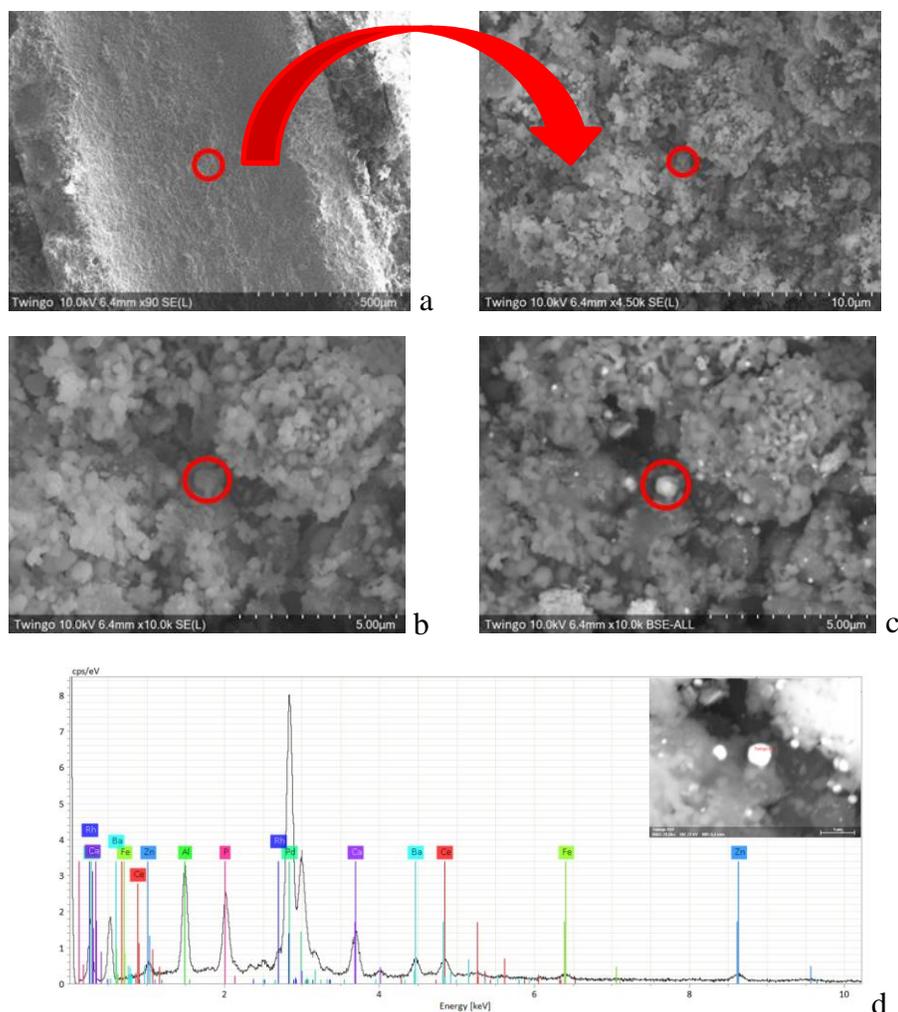


Figure 57 : Images MEB de la surface du monolithe B (130000 km) (a) et zoom (b et c) ; spectre associé (d) d'une particule d'intérêt

De même, la **Figure 58 a et b** présente une image SE de la surface du monolithe B. L'image obtenue avec le spectre (**Figure 58 c et d**) permet d'observer des particules rondes de taille comprise entre 100 et 150 nm, piégées dans la suie. L'analyse EDX (**Figure 58 c et d**) des particules indique la présence des éléments Al, Ca, P, Ce, Pd et Rh. Ces résultats montrent que ces petites particules rondes sont des nanoparticules de Pd et Rh. La présence des éléments Al, Ca et Ce est liée au washcoat. Le phosphore a pour origine les lubrifiants et autres huiles moteur (Selby et al, 2005).

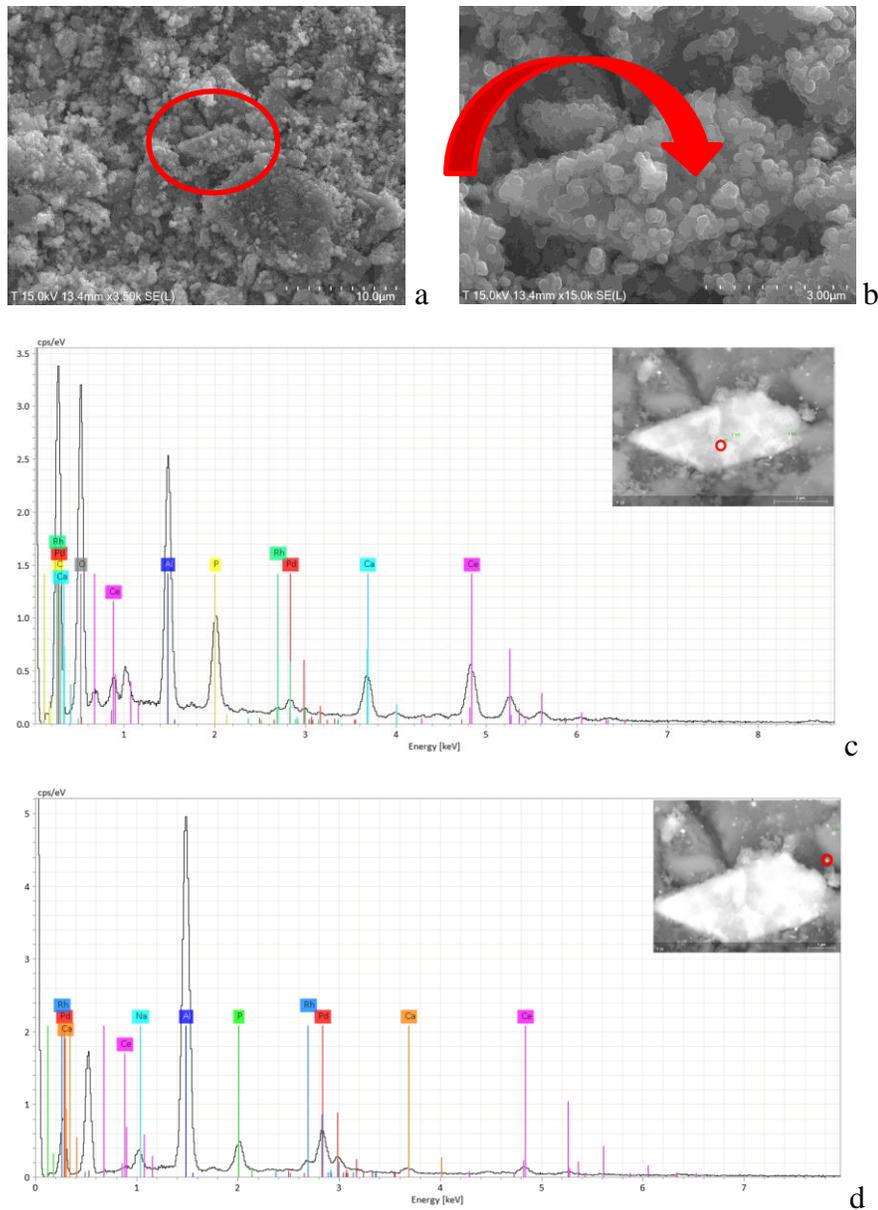


Figure 58 : Images MEB de la surface du monolithe B (130000 km) (a) et zoom (b) ; spectres associés (c et d) d'une particule

La **Figure 59 a et b** présente une image SE d'un fragment de washcoat, enrobé de suie, à la surface du monolithe C. L'analyse EDX, en deux points de ce fragment (**Figure 59 d et e**) indique la présence des éléments Al, Si, P, S, Zn, Zr, Ce et Pd et Pt. La présence des éléments Al, Si, Zr, La et Ce permet de dire qu'il s'agit d'un fragment de washcoat contenant les éléments Pd et Pt. Le phosphore et le zinc ont pour origine les lubrifiants et autres huiles moteur. La présence du soufre est sans doute due à des oxydes de soufre.

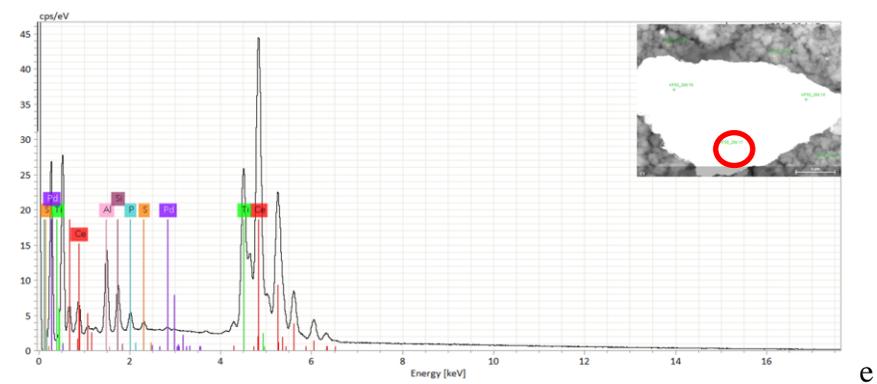
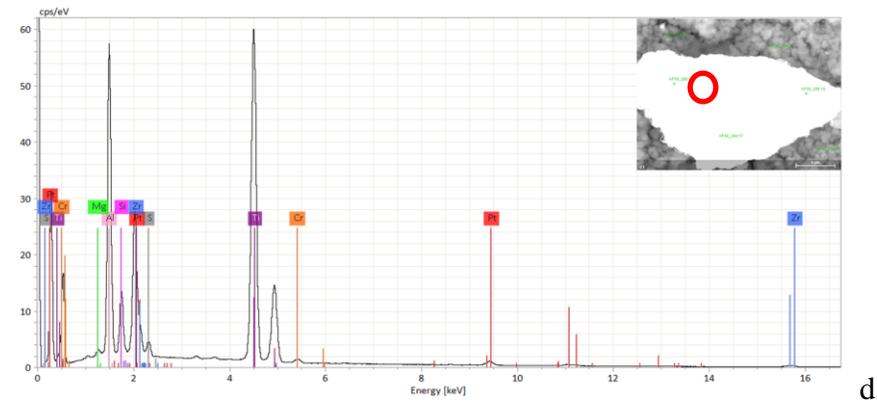
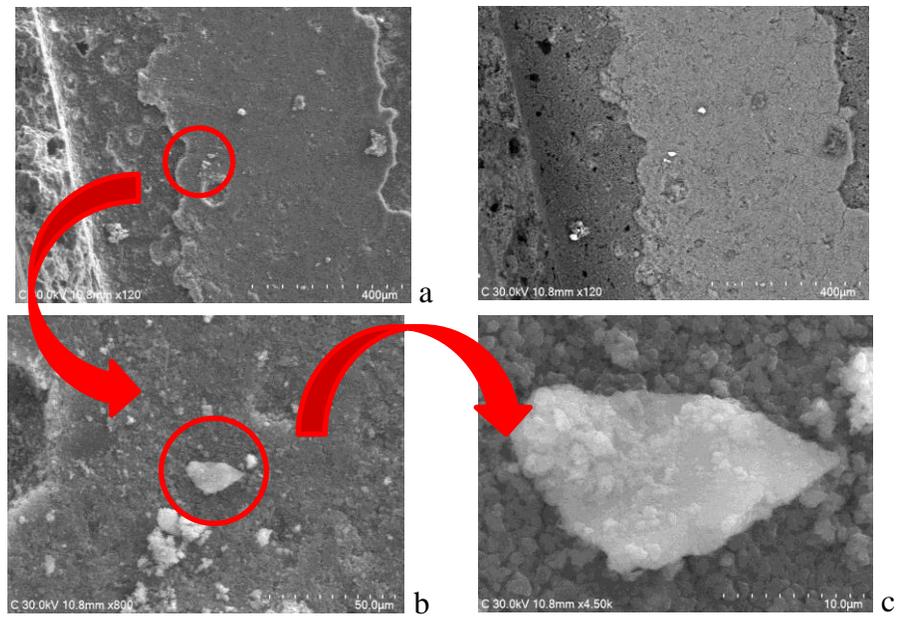


Figure 59 : Images MEB de la surface du monolithe C (370000 km) (a) et zoom (b et c) ; spectre associé (d et e) de points d'intérêt

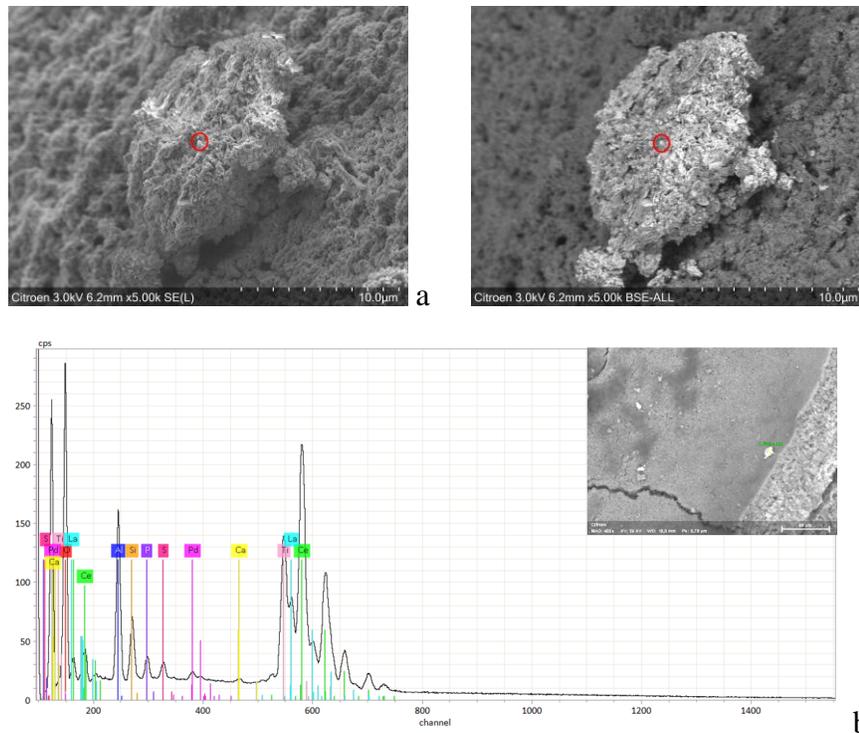


Figure 60 : Images MEB de la surface du monolithe C (370000 km) (a) et le spectre associé (b) d'un point d'intérêt

La **Figure 60 a** présente une image SE d'un fragment de washcoat, à la surface du monolithe C. L'analyse EDX en un point de ce fragment (**Figure 60 b**) indique la présence des éléments Al, Si, P, S, Ce, La, Ti et Pd. Il s'agit donc pour cette particule ronde de 500 nm de Pd associée à un fragment de washcoat. Le phosphore a pour origine les lubrifiants et autres huiles moteur. La présence du soufre est sans doute due à des oxydes de soufre.

D'autres particule présentant des éléments d'intérêt ont été observé (**Annexe 19**).

En conclusion, les EGP sont présents à la surface des monolithes sous forme de nanoparticules individuelles piégées dans de la suie et associées à des fragements de washcoat ou simplement piégées dans la suie.

III.3.1.2. Les émissions en sortie du pot d'échappement

La **Figure 61** présente une image SE de la surface d'un filtre VCTP (Millipore - 0,1 μm), utilisé lors des expérimentations sur le banc à rouleau. Nous pouvons remarquer la très faible quantité de particules récupérées. Cette faible quantité de particules récupérées est due au faible débit utilisé pour l'échantillonnage, permettant d'éviter le colmatage des filtres qui ont des pores de petite taille de 0,1 μm .

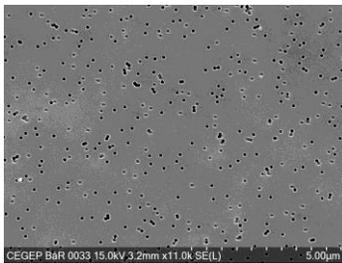


Figure 61: Images MEB de la surface d'un filtre VCTP ; expérimentation avec le véhicule Euro 5 diesel

Les filtres GTTP (Millipore - 0,2 μm) ont ensuite été utilisés, afin d'augmenter le débit d'échantillonnage. Nous avons donc pu récupérer plus de particules sur ces filtres. La **Figure 62** présente les observations faites sur un filtre récupéré à l'issue de cycles Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 Essence. Sur ce filtre se trouve une particule ronde d'environ 300 nm (**Figure 62 b**). L'analyse EDX (**Figure 62 c**) indique qu'il s'agit d'une particule constituée de Pd.

La **Figure 63 (a)** présente une particule de suie, issue d'un véhicule Euro 5 diesel. L'analyse EDX a permis de mettre en évidence, au sein de cette particule de suie, la présence d'éléments du washcoat (Ce et La), associés à Pd (**Figure 63 b**). L'élément or est également présent sur le spectre. L'or peut être associé aux EGP dans les minerais ; il représenterait ici une impureté. D'une manière générale, nous avons observé des particules de suie agglomérées sur l'ensemble des filtres, en quantité variable en fonction du type de cycle. D'autres particules de suie englobant des fragments de washcoat ont également été observées. Les analyses EDX ont indiqué la présence des éléments Al, Si, Zr, Ce et La, mais aussi Cu, Fe, P, S et Zn (**Figure 64, Figure 65, Figure 66**).

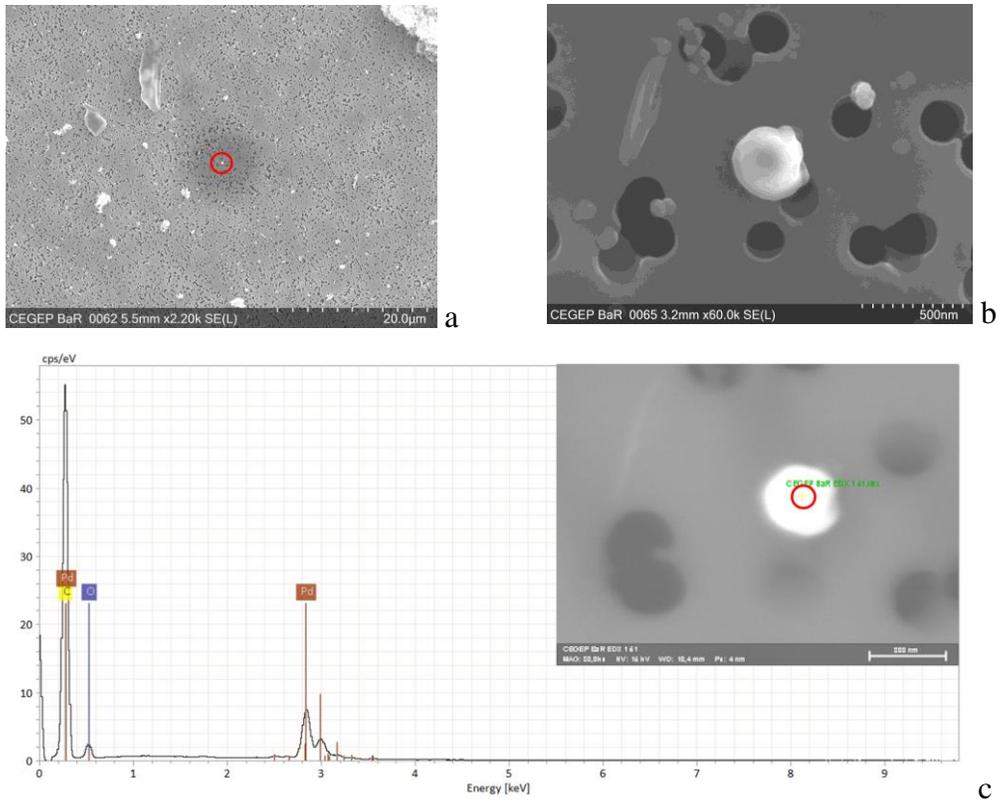


Figure 62 : Images MEB de la surface d'un filtre GTTP (0,2 μm) (a) et zoom sur une particule (b) ; spectre associé (c) de cette particule ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 essence

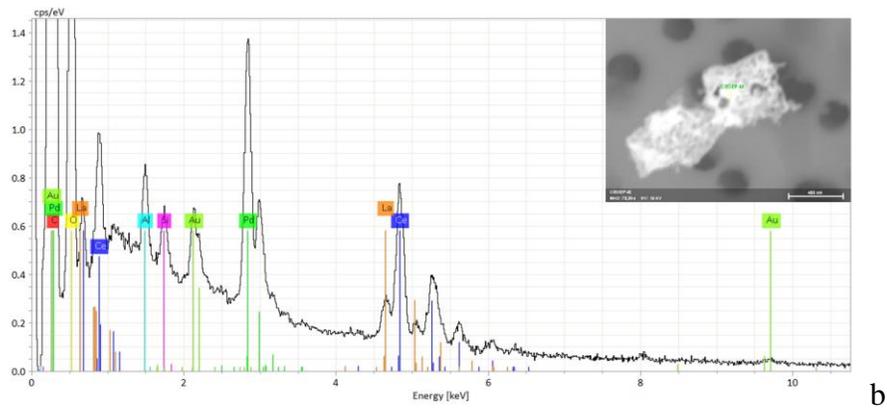
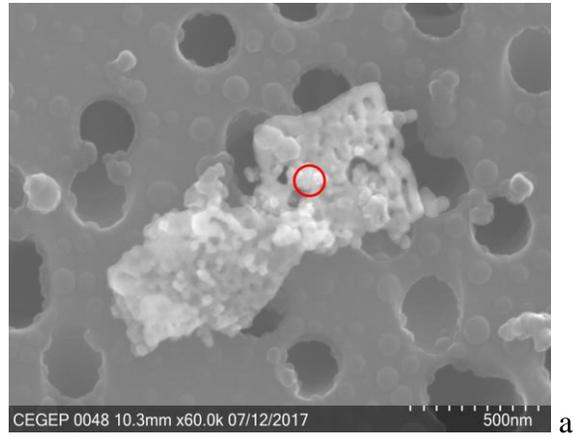


Figure 63 : Images MEB de la surface d'un filtre GTTP (0,2 μm) : particule (a) et spectre associé (b) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel

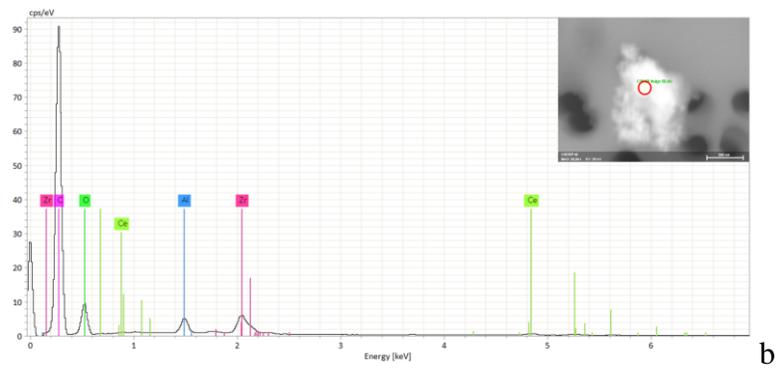
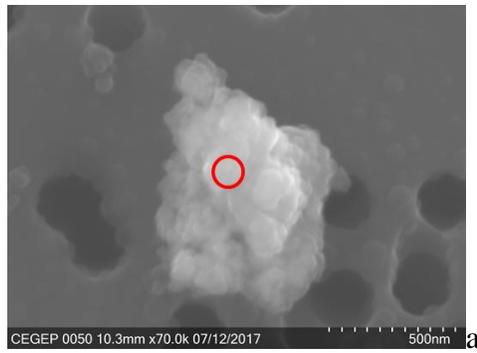


Figure 64 : Images MEB de la surface d'un filtre GTTP (0,2 μm) : particule (a) et spectre associé (b) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel

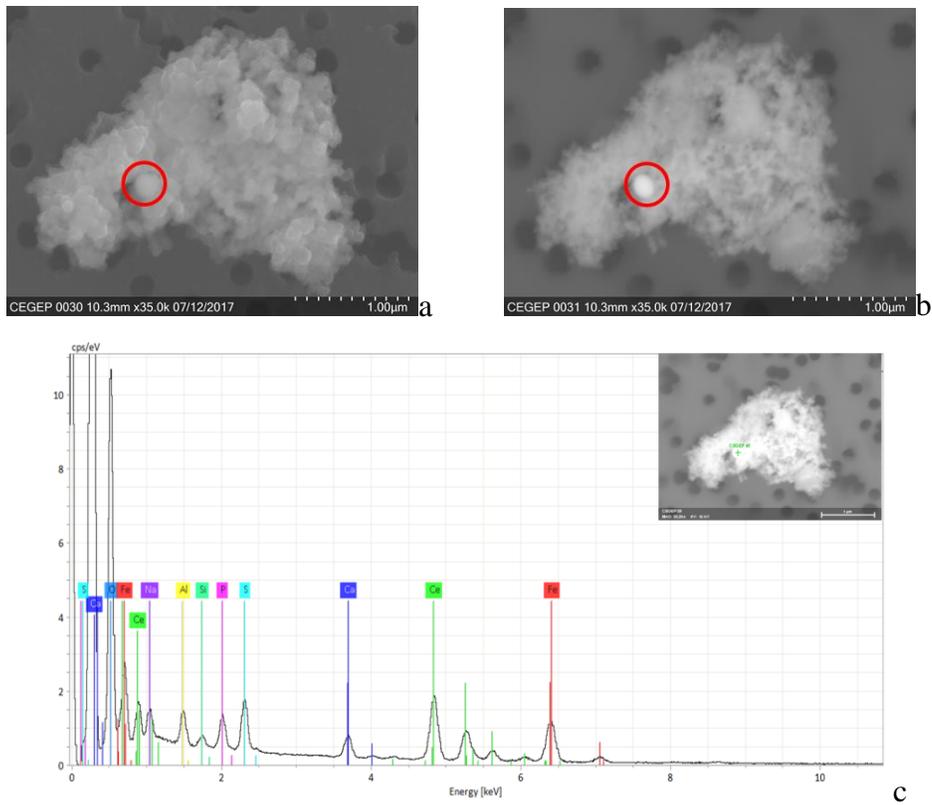


Figure 65 : Images MEB d'une particule de suie, incluant une particule contenant Ce et Fe entourée en rouge, à la surface d'un filtre GTTP (0,2 μm) : image SE (a) et image BSE (b) et spectre associé (c) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel

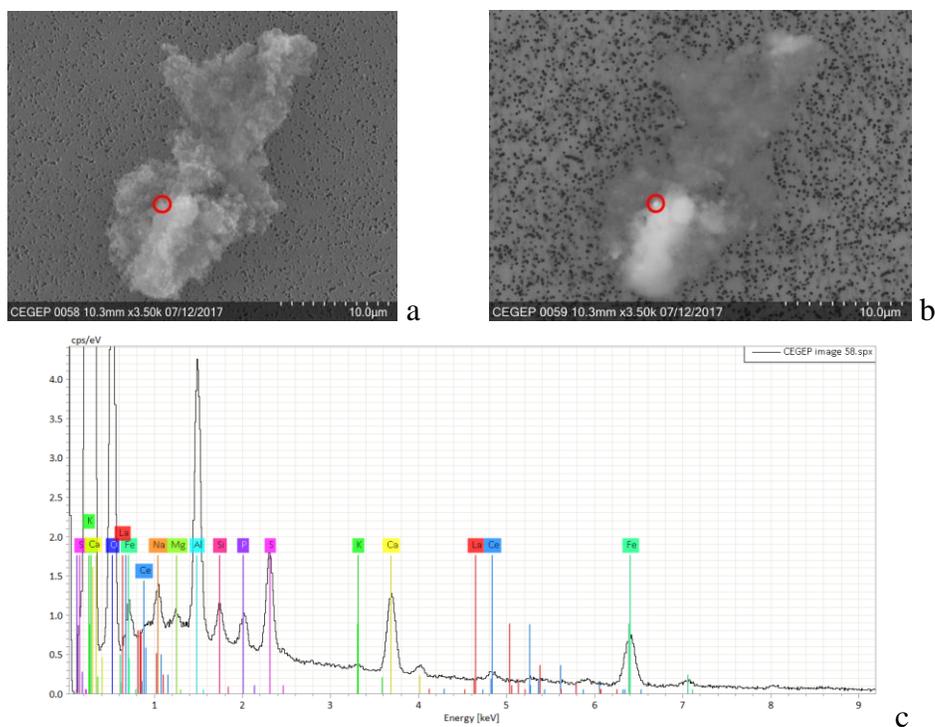


Figure 66 : Images MEB d'une particule de suie, contenant un fragment de washcoat à la surface d'un filtre GTTP (0,2 μm) : image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c) ; prélèvement lors d'un cycle Artemis Routier avec un véhicule Euro 5 diesel

En conclusion, les EGP sont présents en sortie de pot d'échappement sous forme de nanoparticules individuelles ou encore piégées dans de la suie et associées à des fragments de washcoat.

III.3.1.3. Les particules atmosphériques

Lors de la campagne d'avril 2017 des prélèvements sur filtres ont été récupérés pour des analyses MEB. Cela a permis une analyse morphologique des particules, mais aucun EGP n'a été trouvé sur ces filtres (**Figure 67**).

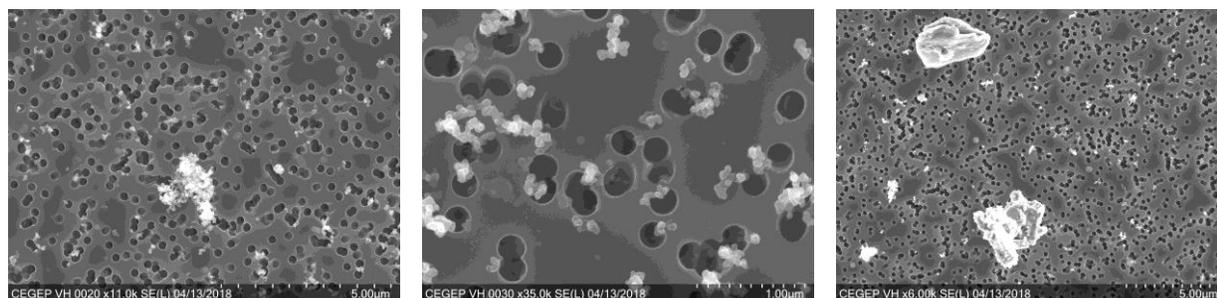


Figure 67 : Image de particules prélevées sur le boulevard Victor Hugo, durant la campagne d'avril 2017

III.3.1.4. Poussières de chaussée

L'étude de la distribution des EGP s'est faite en combinant fractionnement granulométrique et observations MEB.

Le fractionnement granulométrique

Le fractionnement granulométrique (cf. § II.3.2.) a été réalisé sur les échantillons d'intérêt, présentant les teneurs les plus élevées en EGP. La détermination des teneurs en EGP a été réalisée sur les différentes fractions obtenues (1 mm - 0,5 mm - 250 µm - 125 µm - 63 µm et < 36 µm) afin d'obtenir la répartition des EGP parmi les différentes tailles.

Les poussières de la deuxième zone du boulevard Victor Hugo, prélevées au cours de la 1^{ère} campagne de prélèvement (VH1-2), ont montré des teneurs élevées en EGP et surtout en Pd. Ces poussières ont donc été retenues pour le fractionnement. La **Figure 68** montre les teneurs en EGP dans les différentes fractions. Pt et Pd présentent les teneurs les plus élevées, comprises entre 40 et 120 µg.kg⁻¹. Pour Rh les teneurs sont inférieures à 20 µg.kg⁻¹. Les teneurs les plus élevées sont retrouvées pour les fractions 63 - 125 µm et, dans une moindre mesure, dans les fractions 125 - 250 µm et 36 - 63 µm.

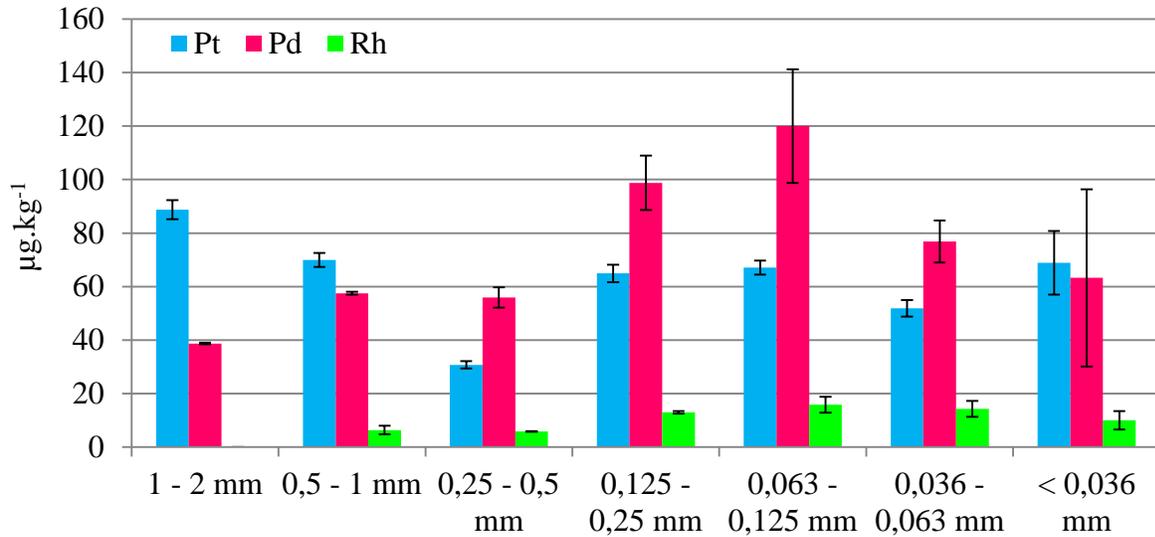


Figure 68 : Concentration des EGP dans les différentes fractions pour les poussières VH1-2

La répartition massique des EGP est calculée en pourcentage, en fonction de la concentration des EGP sur chaque fraction et de la récupération massique sur chaque fraction, selon la formule suivante (Sutherland et al., 2008) :

$$RM = \left[\frac{C_i \cdot PM_i}{\sum_{n=i}^7 C_i \cdot PM_i} \right] * 100 \quad \text{Eq. 11}$$

RM= répartition massique de l'élément (en %)

C_i = concentration de l'élément sur la fraction i (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$)

PM_i = récupération massique sur la fraction i (en %)

La récupération massique sur chaque fraction (PM_i) est une valeur entre 0 et 100 %, et la somme des PM_i dans un échantillon tamisé sur les 7 différentes fractions est de 100 %.

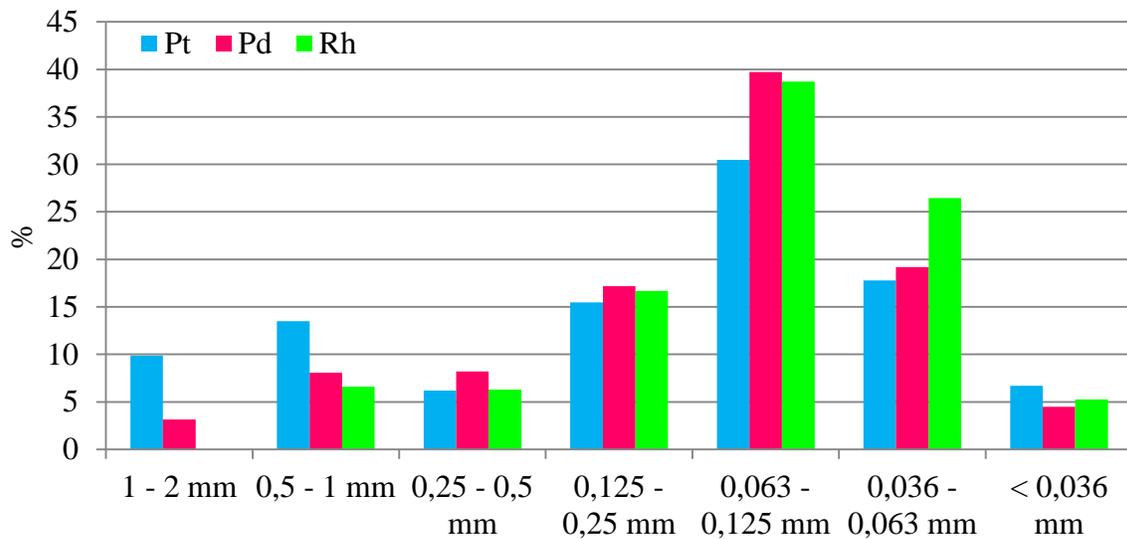


Figure 69 : Répartition des EGP entre les différentes fractions en fonction de la charge massique pour les poussières VH1-2

La **Figure 69** présente la répartition massique des EGP entre les différentes fractions dans les poussières VH1-2. Les EGP sont majoritairement présents dans la fraction 63 - 125 μm et dans une moindre mesure dans les fractions 36 - 63 μm et 125 - 250 μm .

Les poussières de la 2^{ème} zone du boulevard Victor Hugo au cours de la 3^{ème} campagne de prélèvement (VH3-2), ont aussi présenté des teneurs fortes en Pt et Rh et surtout en Pd (en moyenne 4488 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Pt, 7886 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Pd et 1177 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Rh).

La **Figure 70** montre des teneurs en Pd et Rh plus élevées dans les fractions 63 - 125 μm et 125 - 250 μm .

La répartition massique des EGP dans ces poussières (**Figure 71**) montre l'accumulation plus importante des EGP dans les fractions 36 - 63 μm et dans une moindre mesure dans les fractions 63 - 125 μm et < 36 μm .

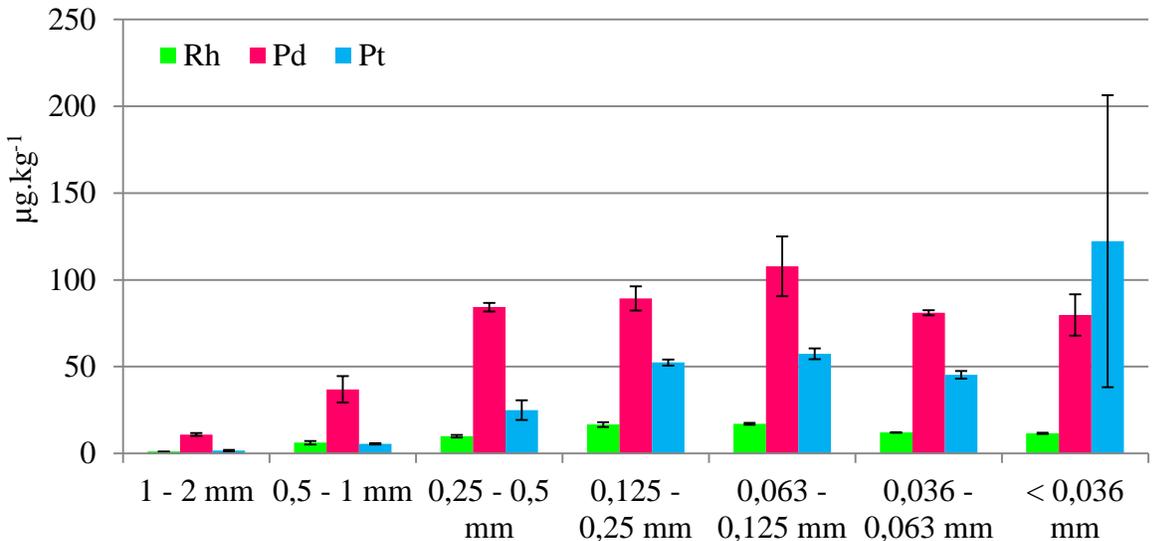


Figure 70 : Concentration des EGP dans les différentes fractions pour les poussières VH3-2

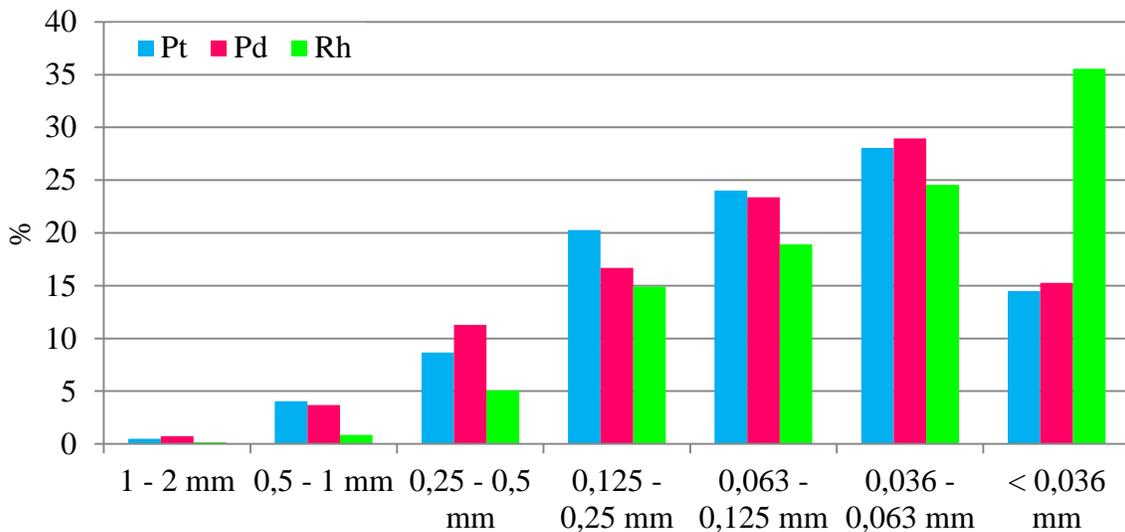


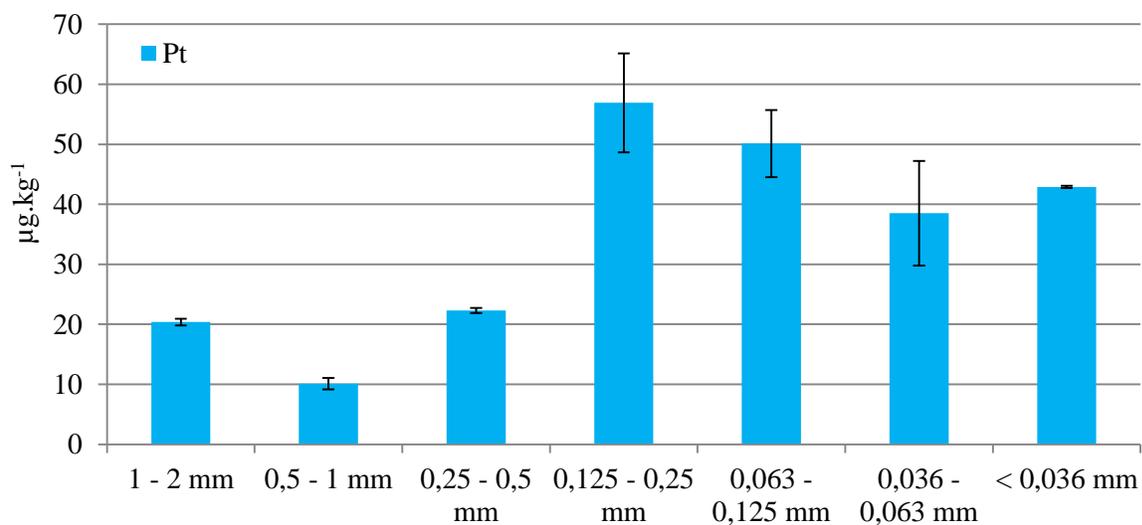
Figure 71 : Répartition des EGP entre les différentes fractions en fonction de la charge massique pour les poussières VH3-2

Les poussières de la zone 1 du boulevard Victor Hugo au cours de la 4^{ème} campagne de prélèvement (VH4-1), ont une concentration moyenne de 4381 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Pt, 18034 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Pd et 1981 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Rh. Ces échantillons ont aussi été fractionnés.

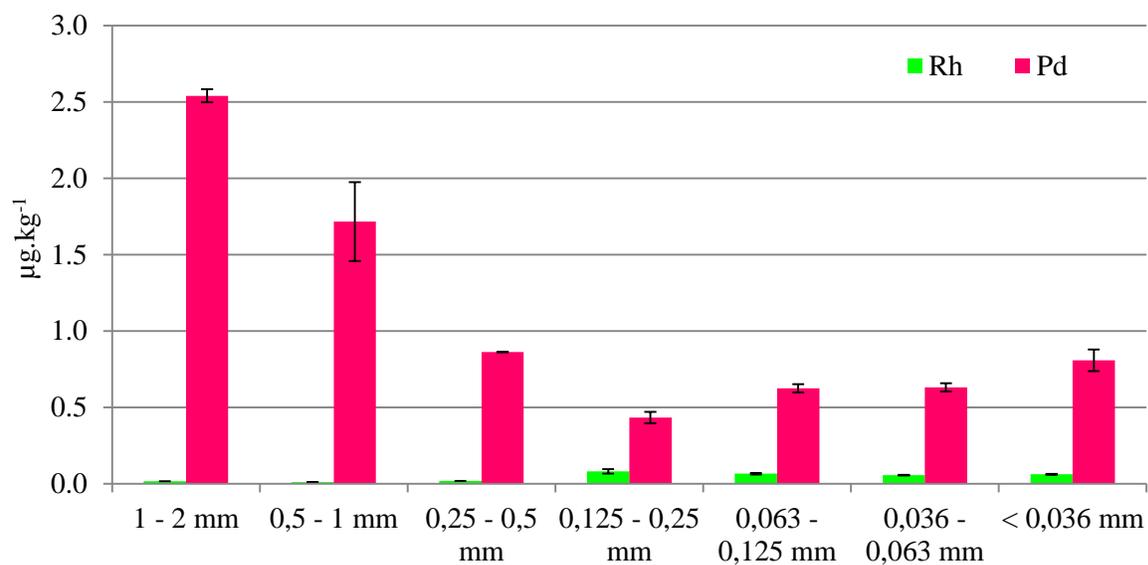
Nous n'avons pas retrouvé les mêmes concentrations que dans l'échantillon original inférieur à 2 mm (**Annexe 17**). Les concentrations en Pt sont plus élevées que celles de Pd et Rh

qui sont très faibles dans les différentes fractions (**Figure 72**). Initialement la concentration en Pd est beaucoup plus élevée que celle de Pt dans l'échantillon inférieur à 2mm. Cela peut être lié à la prise d'essai sur un échantillon non parfaitement homogène.

Les fractions 125 à 36 μm présentent les concentrations les plus élevées en Pt et Rh tandis que l'inverse est observé pour Pd.



a



b

Figure 72 : Concentration de Pt (a) et Rh et Pd (b) dans les différentes fractions pour les poussières VH4-1

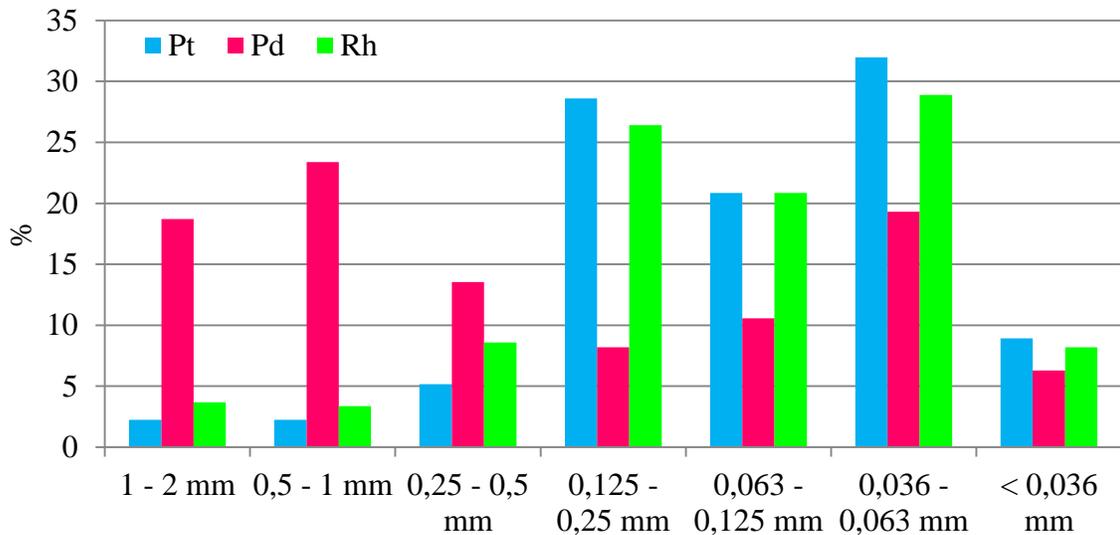


Figure 73 : Répartition massique des EGP entre les différentes fractions pour les poussières VH4-1

La répartition massique des EGP dans ces poussières (**Figure 73**) montre l'accumulation plus importante de Pt et Rh dans les fractions 250 à 36 μm , tandis que Pd se trouve répartie entre les fractions plus grossières de 2 à 0,5 mm et la fraction fine 36 - 63 μm .

Ces résultats montrent que les EGP dans les poussières de chaussée sont majoritairement présents dans les fractions intermédiaires 63 - 250 μm et dans la fraction fine 36 - 63 μm et non dans les fractions les plus fines comme ce que l'on observe classiquement dans la littérature (Colandini, 1997 ; Lee et al., 1997), pour d'autres métaux.

Ely et al. (2001) ont effectué un fractionnement granulométrique sur du sol selon trois fractions : 500 - 1000 μm , 250 - 500 μm et < 63 μm . Ils ont rapporté une concentration plus élevée de Pt et de Pd dans la fraction fine < 63 μm puis dans la fraction 500 - 1000 μm .

Wei et Morrison (1994b) ont déterminé la répartition de Pt dans des sédiments de parking et de bordure de trottoir, dans quatre fractions : < 1mm, 0,125 - 1 mm, 0,063 - 0,125 mm et < 0,063 mm. Pour les sédiments de trottoir, Pt est majoritairement présent dans la fraction grossière (239 ng.m^{-2} dans la fraction < 63 μm , de 215 ng.m^{-2} dans la fraction 63 - 125 μm et de 830 ng.m^{-2} dans la fraction 125 - 1000 μm). De même, pour les sédiments de parking, Pt est présent majoritairement dans la fraction grossière.

Observations microscopiques

La **Figure 74** présente les poussières de chaussée (< à 2 mm) du boulevard Victor Hugo (3^{ème} campagne, VH3-2). La particule observée est identifiée comme étant un fragment de washcoat. En effet, les éléments Al, Si, Ce et La sont présents sur le spectre associé. D'autres éléments comme P et S (issus des lubrifiants) sont également présents.

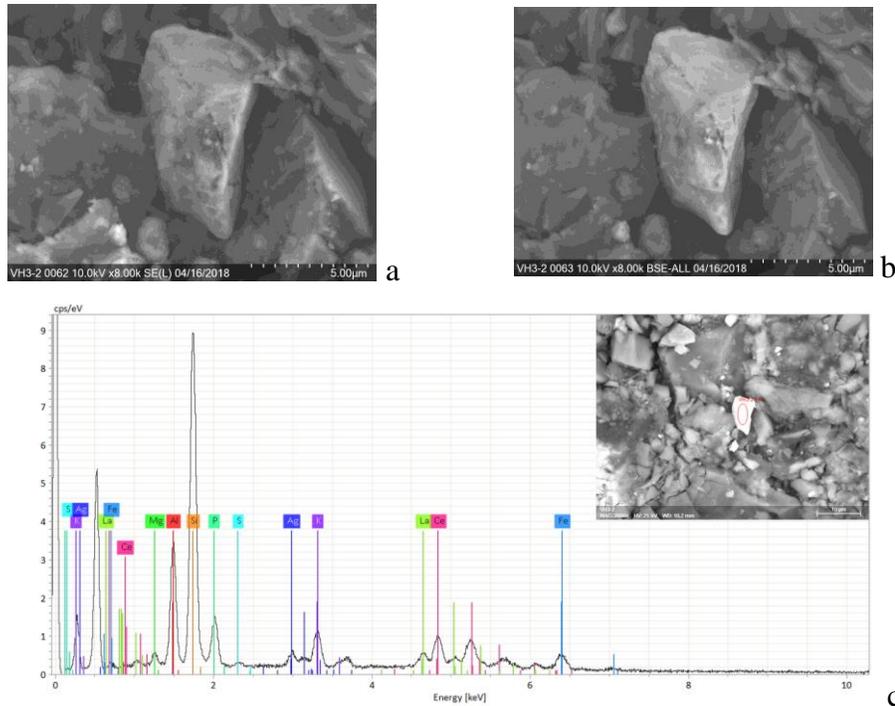


Figure 74 : Images MEB des poussières de chaussée VH3-2 (< 2mm) ; image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c)

La **Figure 75** présente une image pour les poussières de chaussée (< à 2 mm) du tunnel de Nanterre - La Défense (1^{ère} campagne, zone 1). L'analyse EDX montre la présence des éléments Al, Si, Ca, Fe et Pd. Cela montre qu'il s'agit d'un fragment de washcoat auquel est associé Pd de même que Fe issu du fonctionnement du moteur.

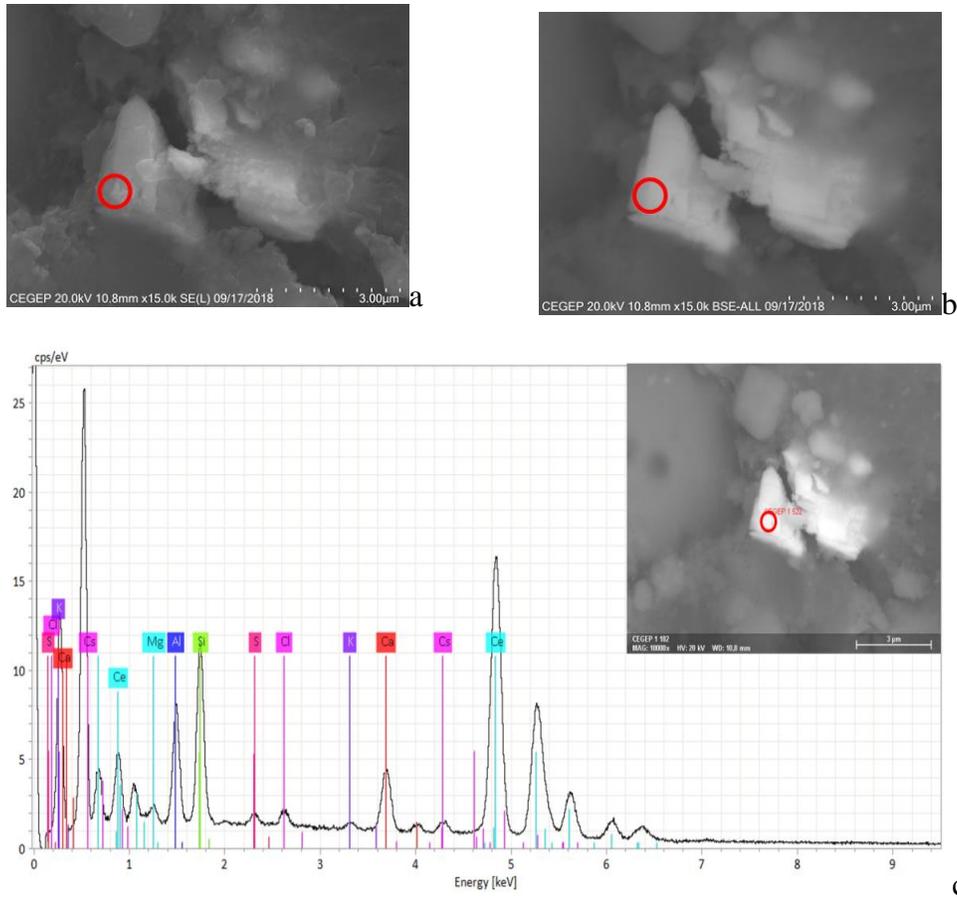


Figure 76 : Images MEB des poussières de chaussée du tunnel de Nanterre - La Défense (1^{ère} campagne, zone 1) (< 2mm) ; image SE (a), image BSE (b) et spectre associé (c)

Sur le même échantillon, l'analyse EDX (**Figure 76 c**) montre la présence des éléments Al, Ca, Mg, Si, S, Ce. Cela montre qu'il s'agit d'un fragment de washcoat non associé à des EGP.

En conclusion, les EGP sont majoritairement présents dans les fractions intermédiaires de 63 à 125 μm puis dans les fractions 125 à 250 μm et 36 à 63 μm, non dans les fractions les plus fines comme classiquement observé dans la littérature pour d'autres métaux.

De plus, les observations MEB mettent en évidence que l'on retrouve dans les poussières des fragments de washcoat auxquels peuvent être associés les EGP.

III.3.1.5. Les sédiments de bassin

Le fractionnement granulométrique

Les sédiments de la deuxième zone du bassin de Chevire (CH2) qui ont montré des teneurs élevées en EGP et surtout en Pd, ont également été fractionnés.

La **Figure 77** montre les concentrations en EGP dans les différentes fractions. Les teneurs les plus élevées sont retrouvées pour les fractions 125 - 250 μm et, dans une moindre mesure, dans les fractions 63 - 125 μm . La répartition massique des EGP (**Figure 78**) montre par contre que la fraction 36 - 63 μm est la plus enrichie en EGP. Les fractions < 36 μm et 250 - 500 μm montrent aussi une accumulation forte en EGP, contrairement à ce qui est observé pour les poussières de chaussée.

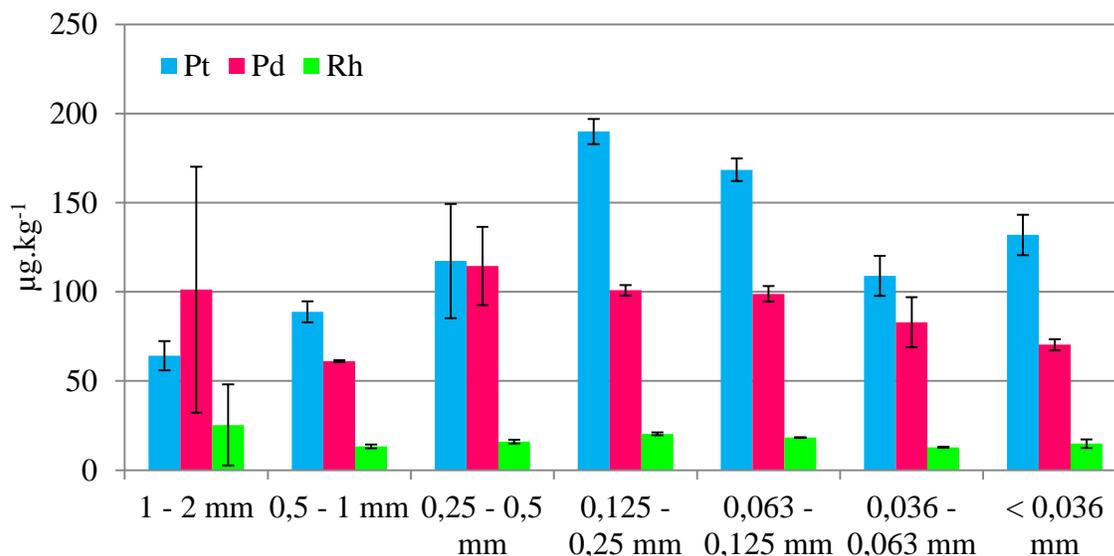


Figure 77 : Concentration des EGP dans les différentes fractions pour les sédiments CH2

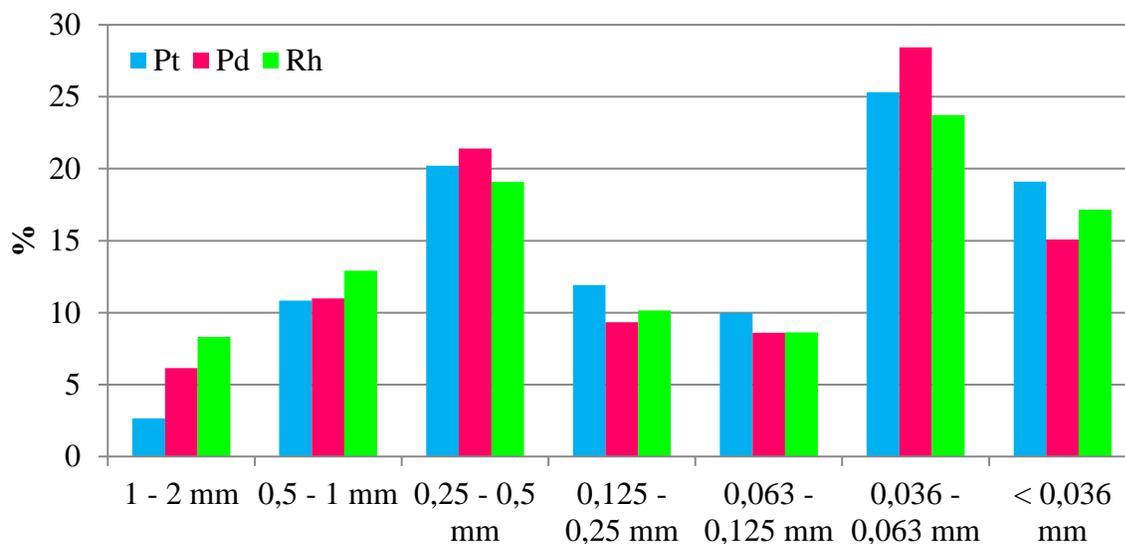


Figure 78 : Répartition des EGP entre les différentes fractions pour les sédiments CH2

Observations microscopiques

La **Figure 79** présente les images MEB obtenues pour le sédiment du bassin de Cheviré ; fraction 125 - 250 μm de la zone 2. La **Figure 79 (a)** montre une particule de taille d'environ 10 x 6 μm , présentant en surface de la suie. L'image BSE laisse apparaître une multitude de petites particules rondes de 100 à 200 nm. L'analyse EDX indique la présence des éléments Al, Si, Mg, Ca, K et Ce et La, éléments ayant pour origine le washcoat mais également la présence de Pd. La présence du soufre est sans doute due à des oxydes de soufre et le fer pourrait provenir de l'endommagement des parties métalliques de la motorisation. Nous observons donc dans cet échantillon de sédiment un fragment de washcoat encore entouré d'une couche de suie englobant des nanoparticules de Pd.

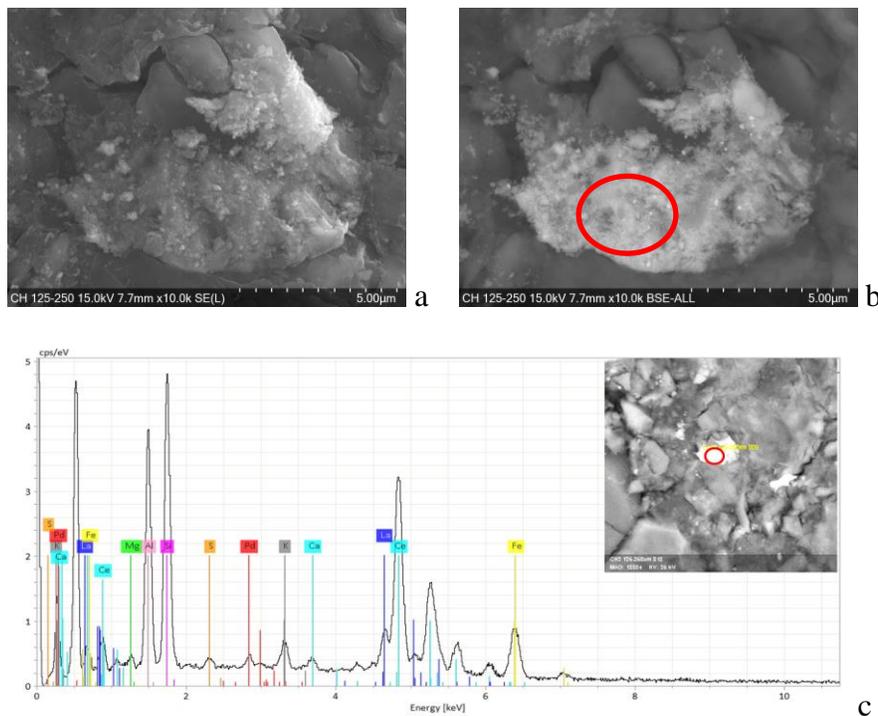


Figure 79 : Images MEB du sédiment du bassin de Cheviré (fraction 125 - 250 μm , zone CH2) ; image SE (a) et BSE (b - zone d'analyse entourée en rouge) et spectre associé (c)

La **Figure 80** présente les images MEB obtenues pour le sédiment de bassin de Cheviré ; fraction $< 36 \mu\text{m}$ de la zone 2. La **Figure 80 a** montre une particule de taille environ $12 \times 6 \mu\text{m}$, ne présentant pas de suie en surface. L'analyse EDX indique la présence des éléments Al, Si, et Ce, éléments ayant pour origine un washcoat. Nous observons donc dans cet échantillon un fragment de washcoat au quel ne sont plus associées ni suie ni nanoparticules d'EGP.

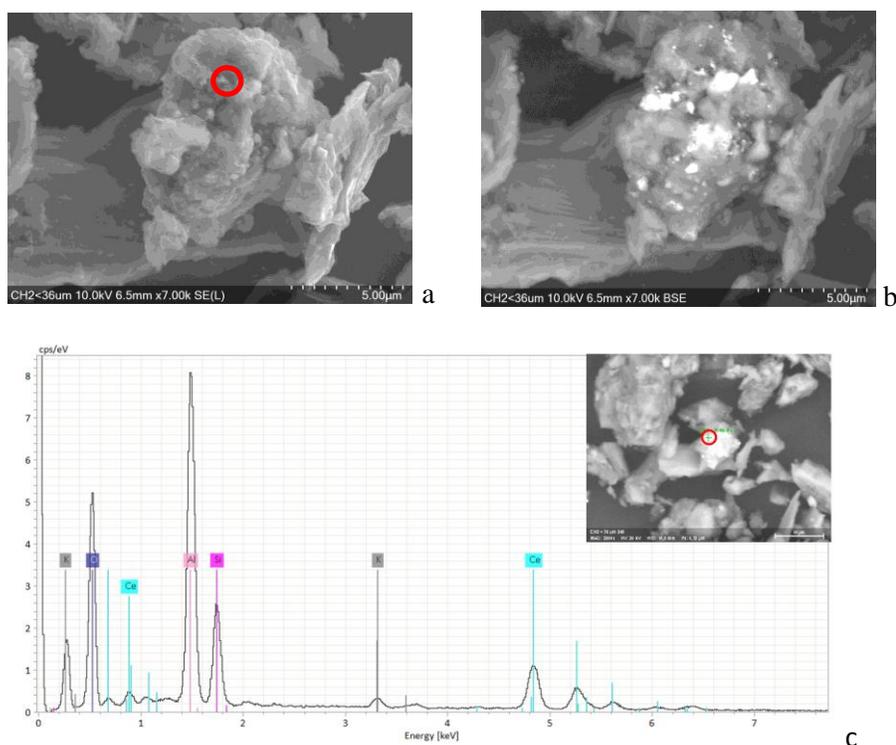


Figure 80 : Images MEB du sédiment du bassin de Cheviré (fraction < 36 μm , zone CH2) ; image SE (a) et BSE (b - zone d'analyse entourée en rouge) et spectre associé (c)

Des particules d'EGP ont été trouvées dans les sédiments de bassin toujours associées aux matériaux de washcoat, cela indique le transfert direct des particules de monolithe du bord de la route. Les observations MEB des poussières de la chaussée ont également montré la signature typique des monolithes.

En conclusion, dans les matrices solides, poussières de chaussée ou sédiments de bassin, les fragments de washcoat peuvent encore être des supports de nanoparticules d'EGP. Au cours de leur transfert dans l'environnement, ces fragments de washcoat vont être dissociés de la suie et des nanoparticules qu'ils portent. Les observations effectuées n'ont pas permis d'identifier de nanoparticules d'EGP isolées.

III.2.2. Spéciation chimique des EGP

III.3.1.6. Distribution chimique : les extractions séquentielles

Les extractions séquentielles ont été effectuées en suivant le schéma d'extractions séquentielles du Bureau Communautaire de Référence (BCR - 1993). Les poussières de chaussée du boulevard Victor Hugo (VH3-2 et VH4-1 cf. § III.1.2.2.), les poussières de chaussée du tunnel de Nanterre - La Défense (cf. § III.1.2.3) ainsi que les sédiments du bassin de Cheviré (CH2 cf. § III.1.2.5.) ont été étudiés.

Poussières Victor Hugo

La répartition des EGP entre les quatre fractions dans les poussières de chaussées du boulevard Victor Hugo, échantillons de la zone 2 (VH3-2), est présentée (**Tableau 62**, **Tableau 63**). Ces résultats indiquent que les EGP sont majoritairement présents dans la fraction dite résiduelle. Si nous nous intéressons ensuite aux fractions plus mobiles, une distribution des EGP entre les fractions dites échangeable, réductible et organique a été réalisée (**Figure 81**). Pd et Rh ont une répartition quasi similaires, avec près de 90 % dans la fraction dite organique parmi les 3 premières fractions potentiellement mobilisables. En revanche, Pt présente une part plus importante au niveau de la fraction dite réductible. La fraction F1 présente les pourcentages les plus faibles avec 4 à 8 %.

Tableau 62 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP des poussières VH3-2 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	$0,08 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,24$
F2: Réductible	$0,18 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,05$	$1,14 \pm 0,61$
F3: Organique	$1,94 \pm 0,17$	$11,86 \pm 1,06$	$4,47 \pm 0,85$
F4: Résiduelle	$9,79 \pm 0,62$	$69,34 \pm 1,44$	$58,18 \pm 25,90$

Tableau 63 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les poussières VH3-2

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	0,71 %	1,23 %	1,17 %
F2: Réductible	1,53 %	0,57 %	2,54 %
F3: Organique	16,51 %	15,03 %	9,95 %
F4: Résiduelle	83,19 %	87,92 %	129,64 %

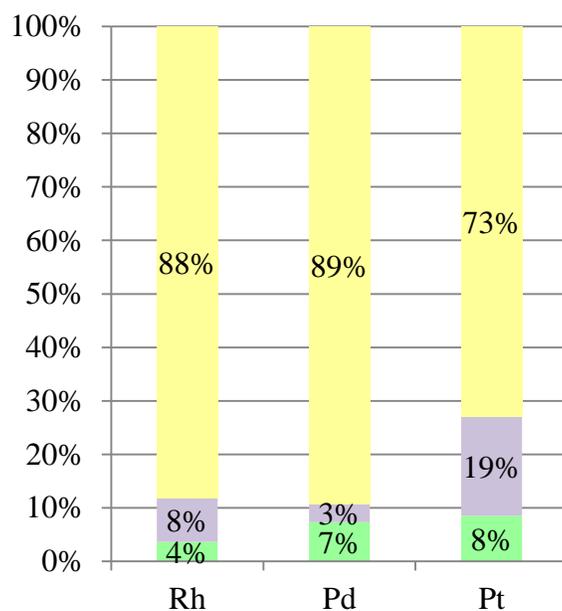


Figure 81 : Distribution des EGP dans les poussières VH3-2 entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune)

La répartition des EGP entre les quatre fractions dans les poussières de chaussées du boulevard Victor Hugo, échantillons de la zone 1 (VH4-1) est présentée (**Tableau 64, Tableau 65**). Ces résultats indiquent que les EGP sont majoritairement présents dans la fraction dite résiduelle. Si nous nous intéressons ensuite aux fractions plus mobiles, une distribution des EGP entre les fractions dites échangeable, réductible et organique a été réalisée (**Figure 82**). Pd et Rh sont majoritairement dans la fraction dite organique. En revanche, Rh présente une part plus importante au niveau de la fraction dite réductible. La fraction F1 présente les pourcentages les plus faibles avec 1 à 8 %.

Tableau 64 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP des poussières VH4-1 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	0,70 \pm 0,04	1,06 \pm 0,07	0,51 \pm 0,06
F2: Réductible	1,83 \pm 0,17	0,27 \pm 0,04	0,42 \pm 0,08
F3: Organique	6,49 \pm 0,97	72,15 \pm 17,62	14,05 \pm 7,12
F4: Résiduelle	12,22 \pm 0,66	120 \pm 9	36,02 \pm 5,89

Tableau 65 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les poussières VH4-1

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	3,53 %	0,59 %	1,15 %
F2: Réductible	9,22 %	0,15 %	0,97 %
F3: Organique	32,76 %	40,01 %	33,06 %
F4: Résiduelle	61,69 %	66,27 %	82,21 %

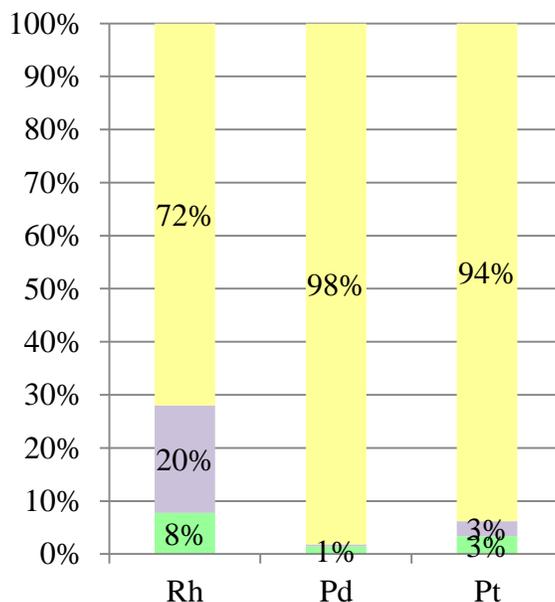


Figure 82 : Distribution des EGP dans les poussières de VH4-1 entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune)

Poussières de tunnel

La répartition des EGP entre les quatre fractions dans les poussières de chaussées du tunnel de Nanterre - La Défense, échantillons de la zone 1 (1^{ère} campagne) est présentée (**Tableau 66**, **Tableau 67**). De même que pour les poussières en milieu ouvert, les EGP en milieu confiné sont majoritairement présents dans la fraction dite résiduelle. Si nous nous intéressons ensuite aux fractions plus mobiles, une distribution des EGP entre les fractions dites échangeable, réductible et organique a été réalisée (**Figure 83**). Nous observons un comportement différent dans ces poussières. Pt et Rh ont une répartition quasi similaire avec près de 90 % dans la fraction dite organique tandis que Pd est réparti entre les fractions échangeable et organique avec 36 % dans la fraction F1. Pt et Rh présentent les pourcentages les plus faibles avec 4 à 9 %, pour la fraction F1.

Tableau 66 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP des poussières de tunnel (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	0,41 \pm 0,02	5,60 \pm 0,54	0,71 \pm 0,13
F2: Réductible	0,32 \pm 0,01	0,64 \pm 0,14	0,59 \pm 0,10
F3: Organique	3,95 \pm 0,29	9,22 \pm 1,55	15,18 \pm 5,42
F4: Résiduelle	22,32 \pm 0,31	174 \pm 13	75 \pm 5

Tableau 67 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les poussières de tunnel

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	1,07%	2,63%	0,81%
F2: Réductible	0,83%	0,30%	0,66%
F3: Organique	10,32%	4,33%	17,22%
F4: Résiduelle	58,36%	81,64 %	84,94%

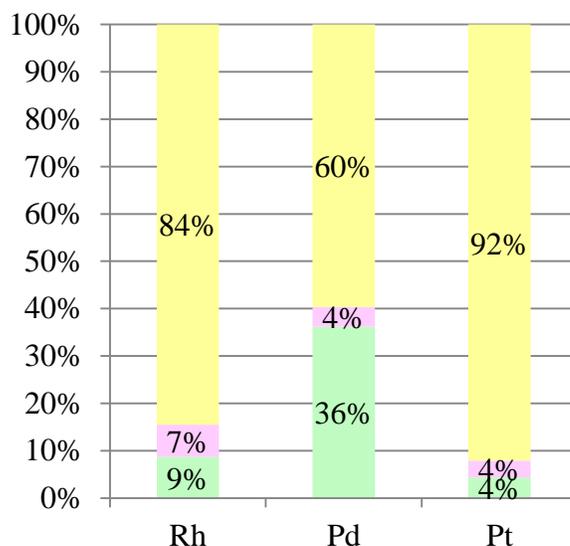


Figure 83 : Distribution des EGP dans les poussières de tunnel entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune)

Sédiments

La répartition des EGP dans les sédiments est présentée dans le (**Tableau 68, Tableau 69**). Nous observons un comportement similaire à celui observé pour les poussières de site urbain boulevard Victor Hugo. Les EGP sont majoritairement dans la fraction résiduelle. Le pourcentage de la répartition des EGP dans les trois fractions dites échangeable, réductible et organique (**Figure 84**) montre que Pd et Pt sont majoritairement associés à la matière organique. Rh se répartit entre les fractions dites organique et réductible, avec respectivement 72 % et 20 %. La fraction F1 dite échangeable reste très faible avec 1 à 8%.

Dans le cadre de cette étude, les extractions séquentielles ont été réalisées également pour les ETM tels que As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn. Les résultats confirment ceux obtenus par Durand et al. (2004), Clozel et al. (2006) et El Mufleh et al. (2013) pour les sédiments du bassin de Chevire. On peut constater que le comportement des EGP est similaire à celui de Cr, Ni et Pb qui sont majoritairement présents dans la phase résiduelle. A l'inverse, Cd, Cu et Zn sont principalement retrouvés dans les fractions échangeable ou réductible et donc potentiellement plus mobiles.

Tableau 68 : Concentrations (moyennes \pm écart-type) des EGP dans les sédiments de CH2 (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les quatre fractions

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	14,23 \pm 0,16	4,54 \pm 0,13	0,52 \pm 0,16
F2: Réductible	49,98 \pm 2,97	5,86 \pm 0,63	1,94 \pm 0,06
F3: Organique	121 \pm 14	524 \pm 92	31,14 \pm 2,73
F4: Résiduelle	380 \pm 18	4303 \pm 284	95,3 \pm 6,2

Tableau 69 : Pourcentage de récupération par rapport aux teneurs totales des EGP dans l'échantillon brut, pour les sédiments de CH2

Fraction	Rh	Pd	Pt
F1: Échangeable	3,26 %	0,11 %	0,47 %
F2: Réductible	11,46 %	0,14 %	1,74 %
F3: Organique	27,85 %	12,68 %	27,96 %
F4: Résiduelle	87,03 %	104,16 %	85,58 %

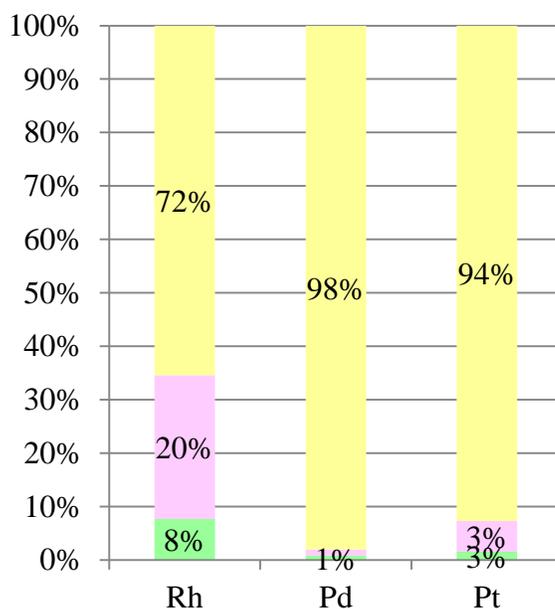


Figure 84 : Distribution des EGP dans les sédiments de CH2 entre les fractions F1 : échangeable (en vert), F2 : réductible (en violet) et F3 : organique (en jaune)

En conclusion, les EGP dans les matrices solides, poussières et sédiments, seraient peu mobiles. Si nous nous intéressons à la partie potentiellement mobile (les trois premières fractions), ils seraient majoritairement liés à la matière organique. Toutefois, une nuance a été observée en milieu confiné, en ce qui concerne Pd. En effet, dans les poussières de tunnel, il semble qu'il se répartisse entre la matière organique et les oxydes.

III.3.1.7. Expérimentation batch : comportement des EGP en présence de molécules organiques

Les EGP rejetés par des convertisseurs catalytiques se déposent finalement dans les zones d'accumulation, tels que les bassins de rétention des eaux pluviales. Afin d'observer la potentielle mobilisation de ces EGP après leur dépôt dans un bassin, nous avons mené des expérimentations en flacons premièrement avec l'eau de ruissellement du pont de Cheviré (cf. § II.1.2.5.) au pH initial de l'eau de ruissellement (pH 7,9). Ensuite, les solutions de molécules organiques, acide citrique et L-cystéine, ont été utilisées pour évaluer la capacité de ligands organiques naturels à mobiliser les EGP.

La **Figure 85** présente la mobilisation des EGP pour le monolithe A (40 000 km). L'acide citrique, au pH du sédiment mobilise davantage les EGP que la L-cystéine ou l'acide citrique à pH très acide. L'eau de ruissellement ne mobilise que très faiblement les EGP. La variation de concentration est faible entre 1 et 8 j pour Pt, avec une augmentation lente, et cela pour les différentes conditions. Dans le cas de Rh et Pd, les variations de concentrations sont faibles sauf avec l'acide citrique au pH du sédiment. A 48h, nous pouvons constater une augmentation brusque de la concentration. Toutefois, le maximum de mobilisation reste faible avec 5% pour Rh, 2% pour Pd et 1% pour Pt, dans la solution d'acide citrique au pH du sédiment. Rh est l'élément le plus mobile. Une cinétique de réaction très lente de Rh a été mentionnée par Cobelo-Garcia, (2013). Il rapporte qu'il faudrait environ 15 jours pour que la formation des complexes organiques avec Rh atteigne son équilibre dans les eaux naturelles.

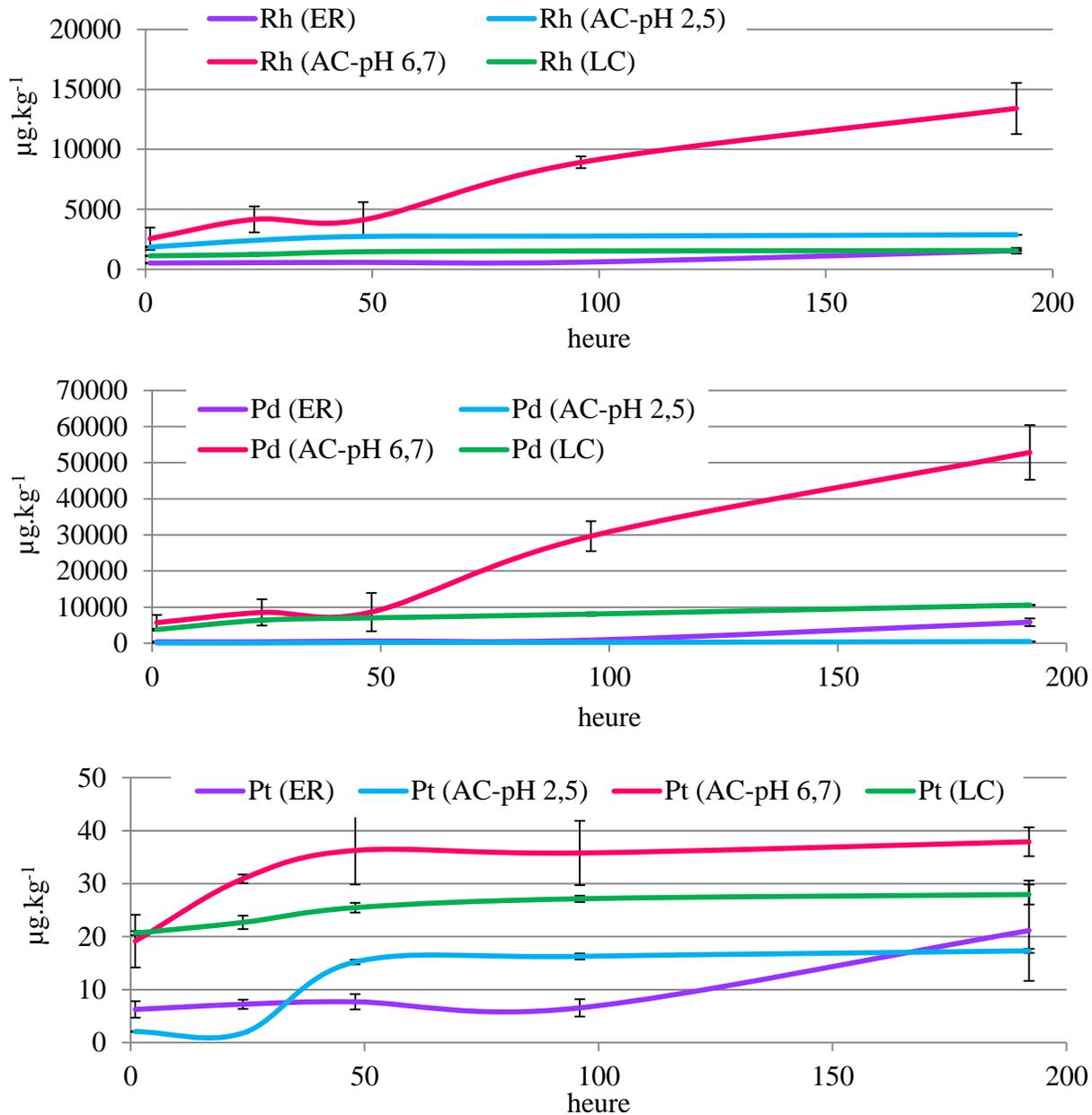


Figure 85 : Mobilisation des EGP du monolithe A (40 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pHs 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC)

La **Figure 86** présente la mobilisation des EGP pour le monolithe B (130 000 km). De même, l'acide citrique, au pH du sédiment mobilise davantage les EGP que la L-cystéine ou l'acide citrique à pH très acide. L'eau de ruissellement ne mobilise que très faiblement les EGP. Les variations de concentrations sont relativement faibles entre 1 et 8 j pour l'ensemble des EGP, avec une augmentation lente, sauf en présence de l'acide citrique au pH du sédiment. Avec

l'acide citrique au pH du sédiment, à partir de 48h, nous pouvons constater une augmentation brusque de la concentration. Le maximum de mobilisation reste faible avec 7% pour Rh, 3% pour Pd et 4% pour Pt, dans la solution d'acide citrique au pH du sédiment. Ces pourcentages de mobilisation pour ce monolithe sont plus importants que ceux observés pour le monolithe A, qui a moins de kilométrage. Rh reste l'élément le plus mobilisable.

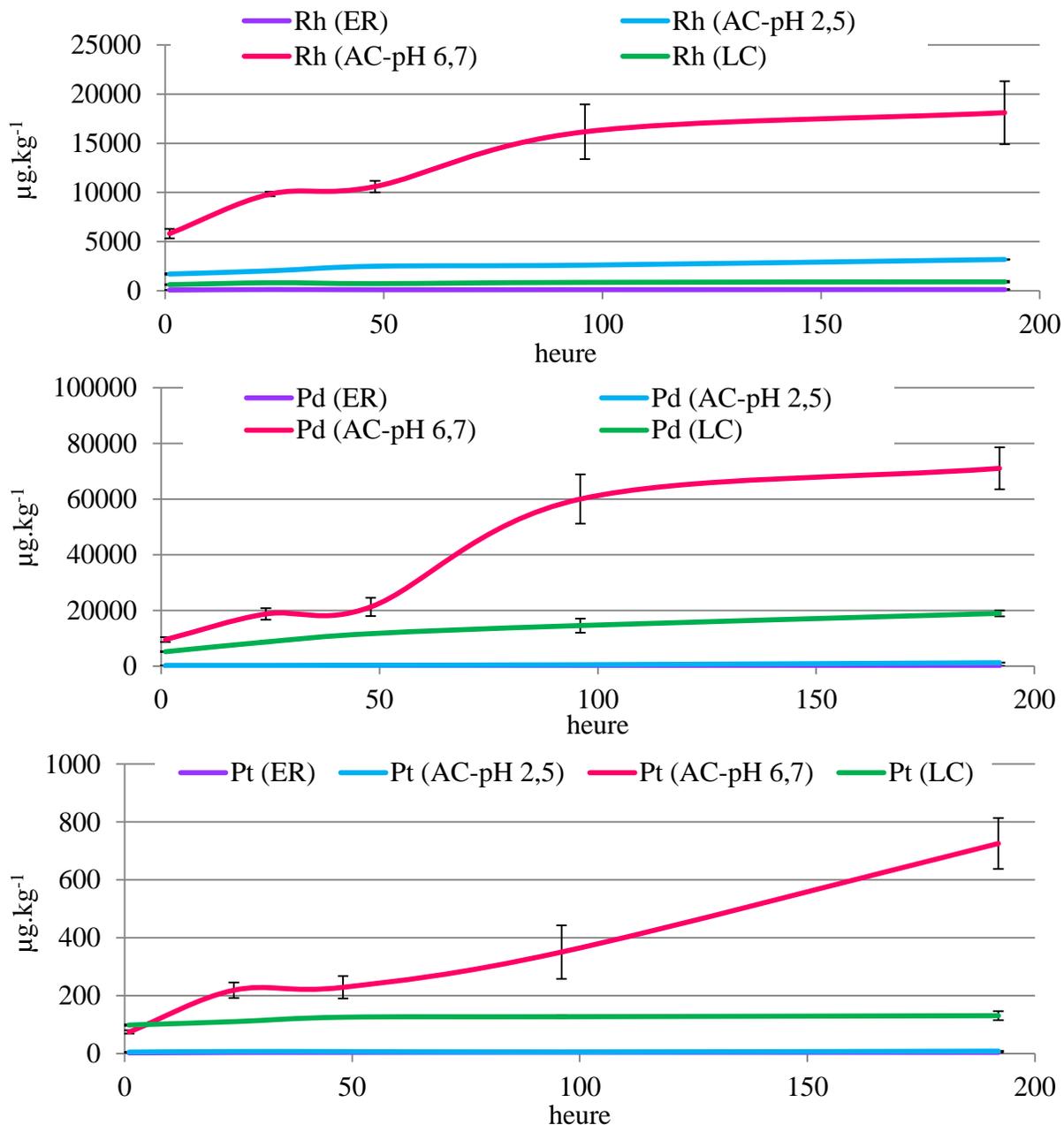


Figure 86 : Mobilisation des EGP du monolithe B (130 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pH 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC)

La **Figure 87** présente la mobilisation des EGP pour le monolithe C (370 000 km). De nouveau, l'acide citrique, au pH du sédiment mobilise davantage les EGP que la L-cystéine ou l'acide citrique à pH très acide et l'eau de ruissellement mobilise très faiblement les EGP. Les variations de concentrations sont faibles entre 1 et 8 j pour l'ensemble des EGP, avec une augmentation lente, sauf en présence de l'acide citrique au pH du sédiment. En revanche, c'est à partir de 24h, que nous observons une augmentation brusque de la concentration de Rh et Pd. Dans le cas de Pt, l'augmentation se fait à partir de 4 j. Par ailleurs, une augmentation est aussi constatée à partir de 4 j, pour Rh en présence d'acide citrique à pH = 2,5. Les maximums de mobilisation sont 63% pour Rh, 30% pour Pd et 6,5% pour Pt, dans la solution d'acide citrique au pH du sédiment. Ces pourcentages de mobilisation pour ce monolithe sont plus importants que ceux observés pour les monolithes A et B, qui ont un kilométrage plus faible. Il semble donc que la mobilisation des EGP à partir d'un monolithe augmente avec le kilométrage de ce monolithe. Ceci pourrait être mis en lien avec l'endommagement de la surface du monolithe. En effet, la surface des monolithes est plus endommagée pour un kilométrage plus élevé (observations MEB sur les monolithes cf. § III.3.1.). Rh reste l'élément le plus mobilisable. Ces résultats vont à l'inverse de ce qui a pu être présenté par Jarvis et al. (2001) et Ek et al. (2004), à savoir que Pd est plus soluble et par conséquent plus mobile dans l'environnement que Rh et Pt.

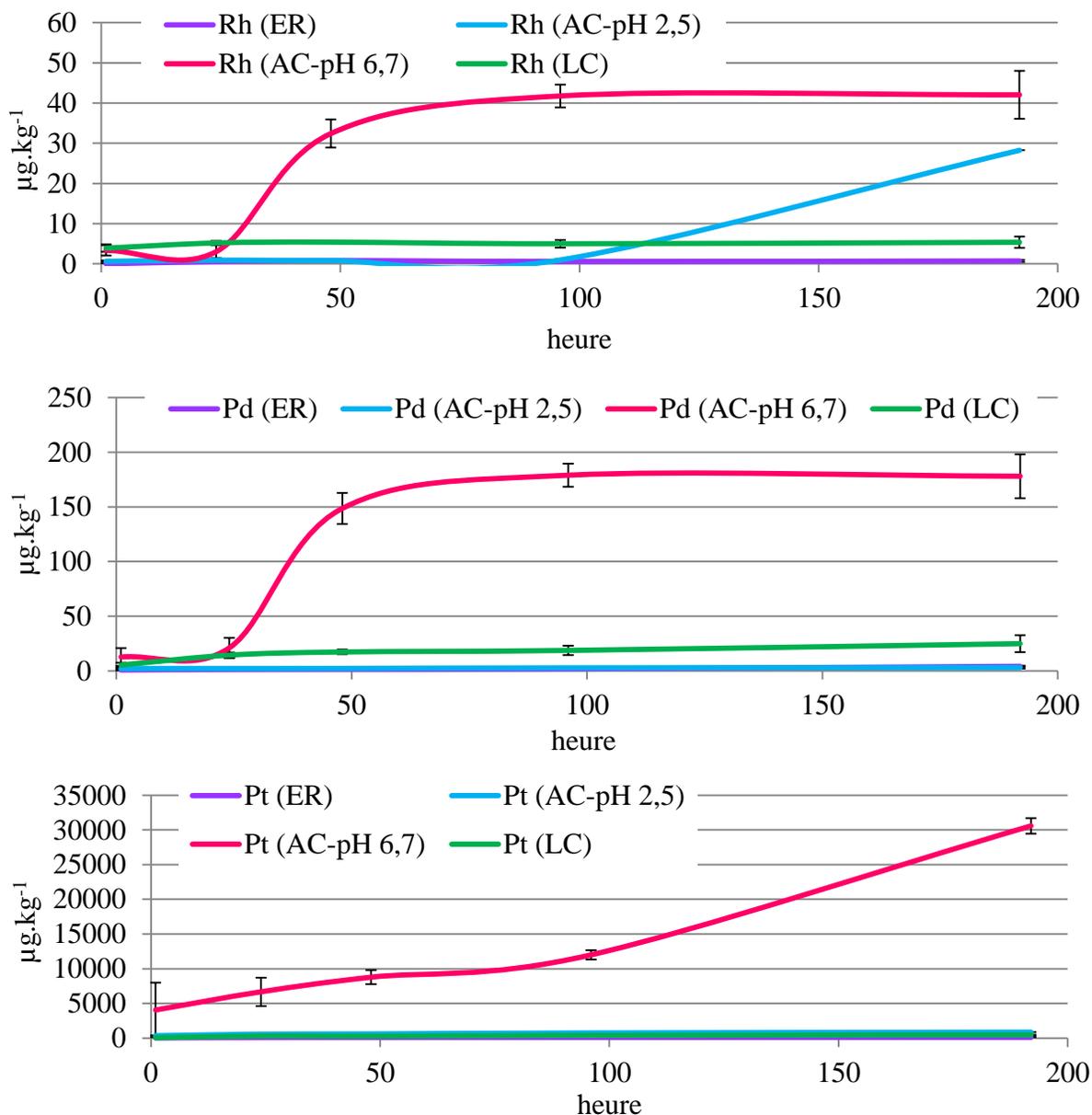


Figure 87 : Mobilisation des EGP dans le monolithe C (370 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pH 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC)

La mobilisation faible des EGP par la solution d'acide citrique à pH = 2,5 face à la mobilisation plus efficace des EGP par la solution d'acide citrique à pH = 6,7 peut s'expliquer par la déprotonation des fonctions carboxyliques de l'acide citrique (**Tableau 15**, pKa d'acide citrique = 2,90 - 4,34 - 5,66). La déprotonation de l'ensemble des trois fonctions carboxyliques de l'acide citrique à pH 6,7 favorise la complexation des EGP à ce pH (**Figure 88**).

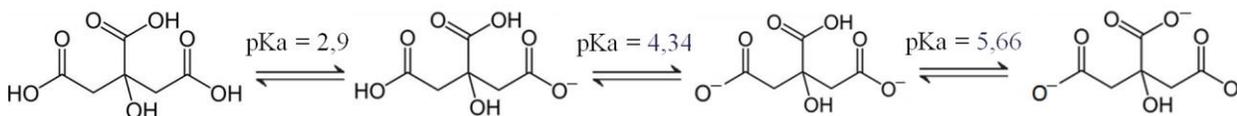


Figure 88 : Déprotonation des fonctions carboxyliques de l'acide citrique à pH 2,5 et 6,7

La mobilisation faible des EGP par la L-cystéine à pH = 6,7 peut s'expliquer par le fait qu'à ce pH aucun site de complexation n'est disponible. La fonction carboxylique déprotonée se stabilise avec la fonction amine tandis que la fonction thiol n'est pas déprotoné (**Tableau 15**, **Figure 89**).

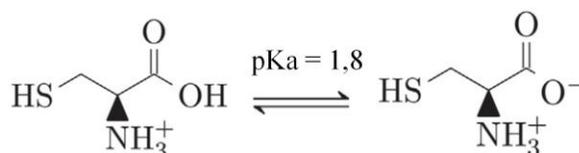


Figure 89 : Etat de la fonction thiol de la L-cysteine à pH 6,7

Les phases lentes de la mobilisation des EGP observées pour les différents monolithes en première étape correspondrait à une phase d'adsorption des molécules organiques à la surface des nanoparticules des EGP. Cette première phase d'adsorption serait suivie par une deuxième phase de dissolution.

Les concentrations en Al, Si et Mg ont été déterminées dans les filtrats, aux différentes conditions (**Figure 90**, **Figure 91**, **Figure 92**). On observe que, en présence d'acide citrique, les concentrations en Si et Mg sont d'autant plus élevées que le pH est élevé (pH = 6,7). Cela pourrait être expliqué par la rupture de liaisons Si-O par les hydroxyles présents à pH = 6,7. La structure du monolithe est alors déstabilisée permettant ainsi sa dissolution et une libération plus facile des EGP en solution. Cette déstabilisation est d'autant plus facilitée que l'âge du monolithe est élevé, comme avec le monolithe C. En effet, on peut observer que les concentrations sont plus élevées pour ce monolithe, notamment vis-à-vis de Al.

Par ailleurs, on observe que la mise en solution des éléments Al, Mg et Si est plus importante en présence de AC que de LC et que ER. Le pH ne semble donc pas être la seule condition qui facilite la mise en solution du monolithe. Le type de molécule organique influence également cette mise en solution.

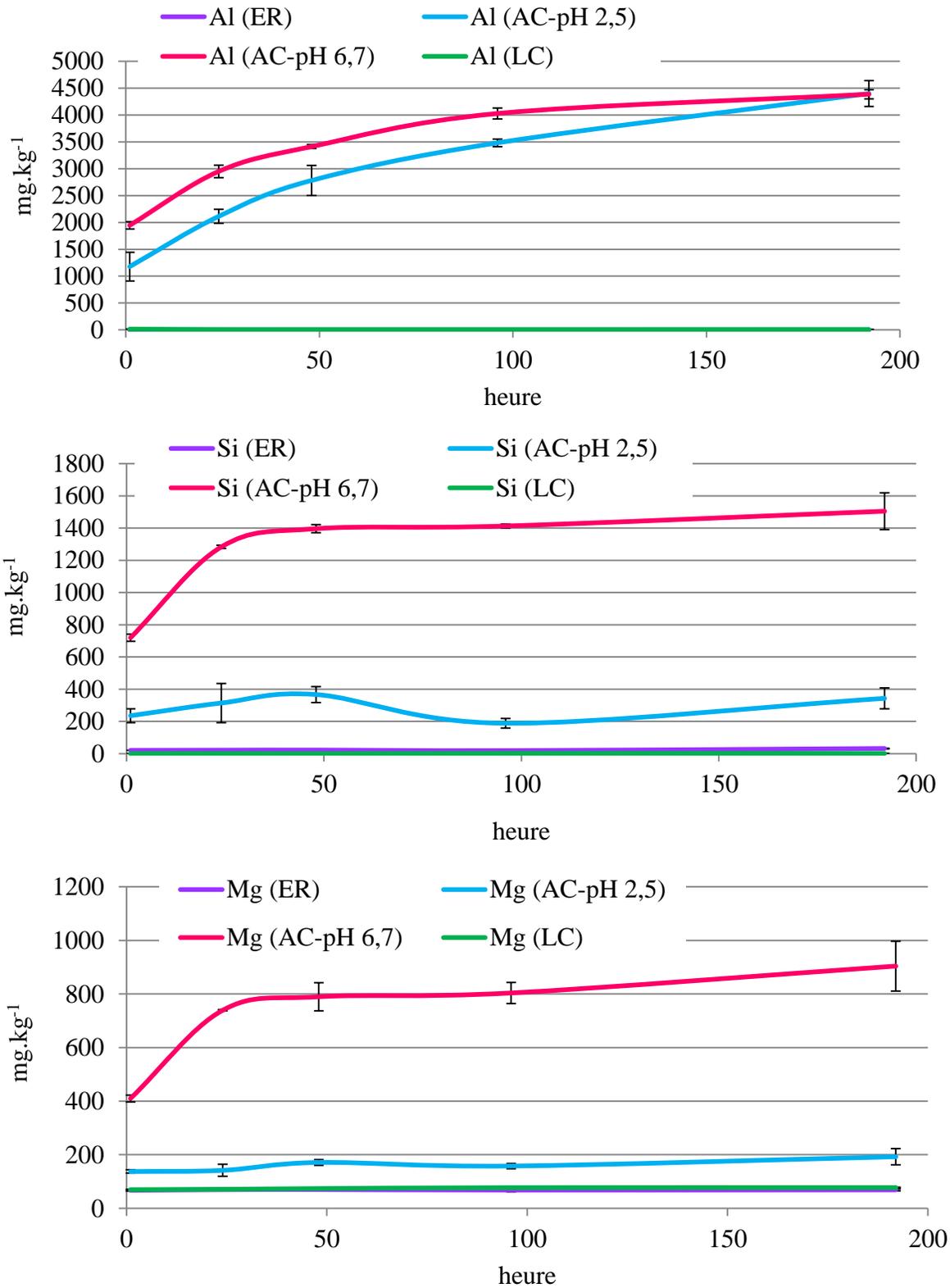


Figure 90 : Mobilisation de Al, Si et Mg du monolithe A (40 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (ER), la solution d'acide citrique (AC) aux pH 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC)

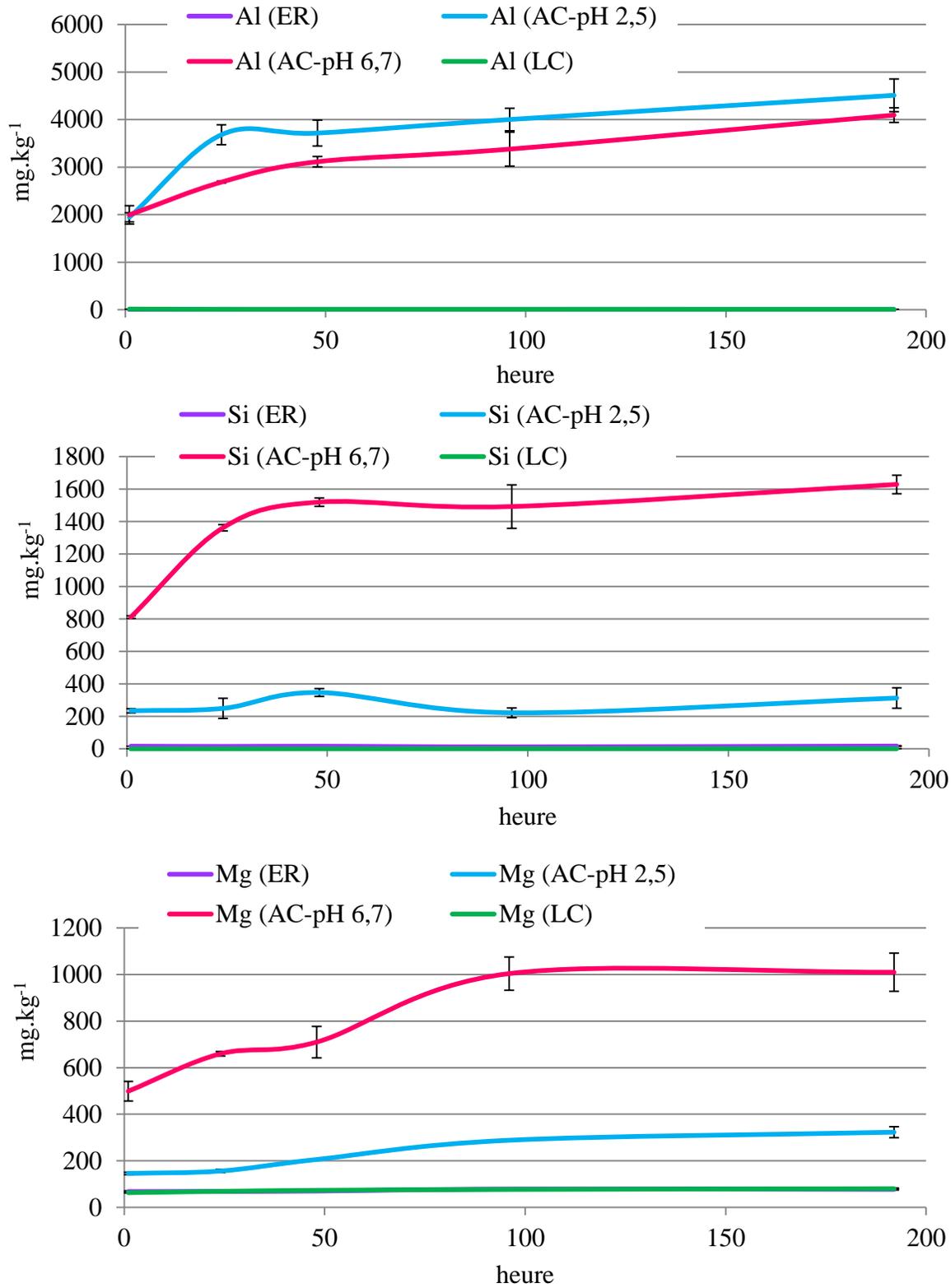


Figure 91 : Mobilisation de Al, Si et Mg du monolithe B (130 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (RW), la solution d'acide citrique (AC) aux pHs 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC)

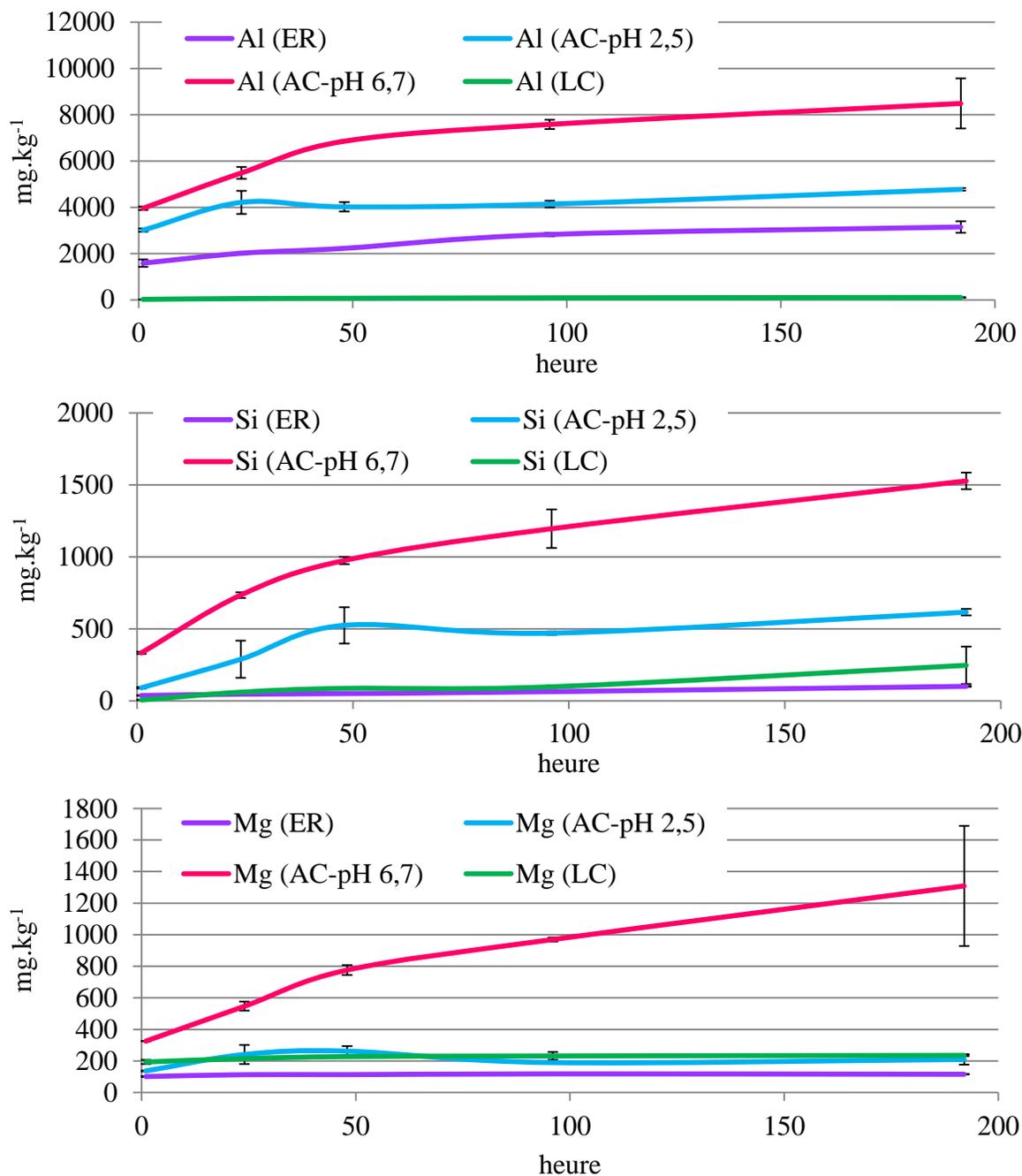


Figure 92 : Mobilisation de Al, Si et Mg du monolithe C (370 000 km) en contact avec l'eau de ruissellement (RW), la solution d'acide citrique (AC) aux pHs 2,5 et 6,7 et la solution de L-cystéine (LC)

Ainsi, la mobilisation des EGP est influencée par la mise en solution du monolithe qui dépend du pH et des molécules organiques en présence. Rhodium est plus mobile que platine et palladium.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Synthèse des principaux résultats

La pollution urbaine est au cœur de nombreuses études depuis une trentaine d'années. Plus spécifiquement, la synthèse bibliographique nous a montré que l'émission des Eléments du Groupe du Platine (EGP) à partir des véhicules a accru la teneur dans l'environnement de ces éléments et que le comportement environnemental, la spéciation et la biodisponibilité de ces éléments est encore mal connu (Ek et al., 2004a ; Ravindra et al., 2004 ; Moldovan, 2007). En raison des émissions continues des EGP dans l'environnement et les effets potentiellement néfastes sur la santé associés à certaines espèces d'EGP, le devenir des EGP dans l'environnement nécessitait une investigation poussée, d'autant plus que ces éléments sont désormais reconnus comme des polluants émergents.

Ce travail a permis d'approfondir les connaissances sur la caractérisation et la distribution des EGP dans les matrices environnementales. En raison de la diversité des matrices étudiées d'une part, et de la multiplicité des techniques d'analyse d'autre part, un travail d'analyse important a été réalisé. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude aussi complète dédiée aux EGP en milieu urbain et péri-urbain et mettant en œuvre des méthodes de fractionnement et d'extraction chimiques, couplées à des techniques de caractérisation et de microanalyses.

Caractérisation des matrices sources des émissions des platinoïdes

L'investigation sur les monolithes a révélé que les deux monolithes les plus récents sont de conception identique et qu'ils diffèrent du monolithe plus ancien. Le remplacement de Pt par Pd dans les monolithes plus récents a été observé.

Les analyses sur les gaz d'échappement des différents véhicules a permis d'observer une émission plus importante des EGP dans les véhicules essence par rapport aux véhicules diesel. La présence exclusive de Pt dans le véhicule essence euro 3 met en évidence le remplacement progressif de Pt par Pd dans les monolithes. A l'exception des véhicules Euro 5, les véhicules (Euro 3 et 4 essence ou diesel) ont montré des émissions des EGP au cours des cycles urbains, ce qui contribue à la présence de ces métaux dans l'environnement urbain.

Les observations microscopiques sur les monolithes ont montré que les EGP sont sous forme de nanoparticules individuelles associées à des fragments de washcoat et piégées dans de la suie ou simplement piégées dans la suie.

Des observations de particules issues des gaz d'échappement ont révélé que les EGP présents en sortie de pot d'échappement sont sous forme de nanoparticules individuelles ou encore piégées dans de la suie et associées à des fragments de washcoat.

Caractérisation des récepteurs environnementaux

Les analyses réalisées sur la fraction PM₁₀ des particules atmosphériques sur le site urbain (ouvert), ont permis de constater la présence plus importante de Pd par rapport aux autres EGP. Cette présence plus importante de Pd a été également observée dans les PM₁₀ et les dépôts secs du site confiné (tunnel). Globalement, une corrélation positive existe entre les EGP et les ETM provenant des émissions automobiles pour l'ensemble de ces échantillons, ce qui confirme l'origine automobile des EGP.

Le palladium est toujours l'élément le plus concentré parmi les trois EGP dans les poussières de chaussée du site urbain ouvert et du site confiné. Les concentrations en Pd et Rh sont du même ordre de grandeur dans les dépôts secs prélevés sur le site confiné.

Les concentrations en EGP sont plus élevées dans le sol proche de la route et dans la couche supérieure. Dans les eaux de ruissellement, les trois EGP sont présents majoritairement sous forme particulaire. Toutefois, Pd est à 18 % sous forme dissoute.

Les concentrations non quantifiables de Pt dans les PM₁₀, bien que cet élément ait été présent dans d'autres compartiments environnementaux, suggèrent que les particules contenant Pt sont de taille de plus de 10 µm.

Nous avons par ailleurs observé des rapports comparables entre les EGP (Pt/Pd, Pt/Rh, Pd/Rh) dans les échantillons entre les différents compartiments environnementaux.

Les études granulométriques sur les poussières de chaussée et les sédiments ont montré que les fractions entre 36 à 125 µm sont les plus enrichies en EGP. Les observations microscopiques sur les matrices solides, poussières de chaussée ou sédiments de bassin, ont montré que les fragments de washcoat peuvent encore être des supports de nanoparticules d'EGP.

Au cours de leur transfert dans l'environnement, ces fragments de washcoat vont être dissociés de la suie et des nanoparticules qu'ils portent.

Comportement des platinoïdes en présence de molécules organiques

Nous avons observé que les EGP peuvent être mobilisés par les molécules organiques. L'acide citrique et la L-cystéine augmentent la solubilité des EGP en raison de la formation de complexes aqueux des EGP. Par ailleurs, la mobilisation des EGP est influencée par le pH. La solution d'acide citrique au pH des sédiments du bassin (6,7) a mobilisé plus d'EGP. Nous avons également observé que plus le monolithe est âgé et donc endommagé, plus les EGP sont mobilisés. Selon nos résultats, Rh est l'élément le plus mobilisable parmi les trois EGP dans les monolithes.

Spéciation des platinoïdes

D'après les résultats des extractions séquentielles, les EGP dans les matrices solides, poussières et sédiments, seraient peu mobiles. Si nous nous intéressons à la part mobile, ils seraient majoritairement liés à la matière organique. Toutefois, une nuance a été observée en milieu confiné, en ce qui concerne Pd. En effet, dans les poussières de tunnel, il semble qu'il se répartisse entre les fractions échangeable et organique.

Perspectives

Une approche originale, couplant méthodes d'analyse chimique et observations physiques, a été mise en place dans le cadre de ce travail de recherche. Bien que des informations nouvelles concernant la distribution et la spéciation des EGP de la source aux récepteurs environnementaux aient été obtenues, des questions restent posées et des perspectives de recherche sont ouvertes.

Pour une meilleure compréhension de la mobilité et de la spéciation des EGP, il serait intéressant de déterminer les constantes de complexation, ainsi que de faire des modélisations thermodynamiques (e.g. PHREEQC-3).

Nous avons identifié différents monolithes et les facteurs d'émission des EGP de différents véhicules, il serait également intéressant d'identifier les facteurs d'émission des EGP pour des véhicules de même technologie à différents kilométrages, avec une analyse de leur monolithe à l'état neuf.

Nous avons vu que les platinoïdes sont des polluants émergents dont la concentration dans l'environnement ne cesse de croître, en lien avec l'augmentation du trafic automobile. Nous nous sommes intéressés aux différents compartiments du milieu urbain, nos recherches ayant été en grande partie menées en région nantaise. Il serait pertinent d'étendre les investigations au milieu estuarien et côtier. En effet, une accumulation dans les organismes marins est probable et cette connaissance supplémentaire pourrait être mise en parallèle avec les travaux sur le cuivre menés dans le projet PolluSols et s'intéressant au continuum terre-mer. Il serait aussi intéressant d'étudier l'influence des micro-organismes (bactéries) dans la mobilité des EGP. En parallèle, des développements techniques et analytiques pourraient être envisagés pour une meilleure compréhension du transfert de ces éléments notamment grâce aux techniques par gel, telles que DGT ou DET.

Les observations microscopiques que nous avons réalisées ont révélé la présence de nanoparticules d'EGP susceptibles d'être transférées dans l'environnement. Compte tenu des inquiétudes que commencent à soulever les nanoparticules vis-à-vis de la santé humaine, il semble pertinent de poursuivre les investigations sur ce sujet : quelle est la part de ces nanoparticules dans l'atmosphère, dans les eaux de ruissellement etc. ? La tâche de quantification des nanoparticules des EGP est possible aujourd'hui avec les nouveaux développements de méthodologie analytique par ICP-MS.

Nous avons évoqué dans ce travail le transfert des EGP entre les différents compartiments de l'environnement urbain. Toutefois, en raison du nombre relativement limité de mesures dont nous disposons, il ne nous a pas été possible de calculer des flux. La mise en place d'un suivi sur une plus longue période et l'utilisation de traceurs tels que ^7Be permettraient ce calcul.

Les incertitudes de mesure analytique ont été estimées grâce en particulier aux triplicats effectués. Cependant, il serait souhaitable d'étendre cette mesure aux prélèvements (air, eau, sédiments, sols) afin de disposer de résultats encore plus précis. Ce calcul d'incertitudes serait aussi indispensable dans le cadre de la mesure des flux.

Les platinoïdes sont des métaux précieux ; dans une perspective d'économie de la ressource et de valorisation des sols et sédiments pollués, une réflexion sur les possibilités de traitement de ces matériaux pollués pourrait être menée. Des solutions innovantes doivent être recherchées mais il faut en priorité agir en amont pour diminuer les apports de polluants (réduction du trafic routier, utilisation de matériaux moins polluants...). Une telle démarche, qui s'inscrit sur le long terme, dans une perspective de développement durable, impliquerait tous les acteurs : concepteurs, gestionnaires, utilisateurs.

Les pistes de recherche mentionnées ci-dessus nécessitent des moyens importants, financiers et humains. Comme cela a été le cas pour cette étude, elles ne pourront être développées de façon optimum que grâce à une collaboration efficace entre les équipes de recherche, mais aussi grâce à une poursuite de l'implication des financeurs (Région, ADEME etc.).

ANNEXES

Annexe 1 : Plan de l'expérimentation de la première campagne de prélèvement sur le banc à rouleau

Types de filtre utilisé	Cycle	Nombre de cycles cumulé
VCTP, QMA	Blanc ArtURB F	3
VCTP, QMA	ArtURB F	1
VCTP, QMA	ArtURB C	3
VCTP, QMA	Blanc ArtURB F	3
VCTP, QMA	ArtURB F	3
VCTP, QMA	ArtURB C	1
VCTP, QMA	Blanc ArtROAD	3
VCTP, QMA	ArtURB F	1
VCTP, QMA	ArtROAD	1
VCTP, QMA	ArtROAD	3
VCTP, QMA	Blanc ArtMW	3
VCTP, QMA	ArtMW	3
VCTP, QMA	ArtMW	1

Annexe 2 : Caractéristiques techniques des véhicules utilisés lors de la 2ème campagne de banc à rouleaux

Véhicule	Euro 3 essence	Euro 3 diesel	Euro 4 essence	Euro 4 diesel	Euro 5 essence	Euro 5 diesel
Marque	Renault	Citroën	Peugeot	Peugeot	Renault	Skoda
Modèle	Clio	Xsara picasso	206+	308	Clio	Octavia
Catégorie du véhicule	Particulier	Particulier	Particulier	Particulier	Particulier	Particulier
Type	1,4i 16V	1,6 HDi	1,1 i	1,6 HDi	TCE	1,6 TDI
Norme	Essence	Diesel	Essence	Diesel	Essence	Diesel
Capacité moteur (cm3)	1390	1560	1124	1560	900	1598
Puissance maxi (kW)	72	66	44	66	66	77
Poids à vide (kg)	1000	1290	940	1322	1055	1262
Kilométrage (km)	119933	57764	66000	82373	9620	78903
Boîte	Manuelle (5vit)	Manuelle (5vit)	Manuelle (5vit)	Manuelle (5vit)	Manuelle (5vit)	automatique
Système de post-traitement	TWC	COD	TWC	COD + FAP additivé	TWC	COD + FAP catalysé
Date mise en circulation	05/09/2003	25/08/2006	27/01/2010	26/10/2007	30/09/2015	28/11/2013
Date test	27/06/2017	10/04/2017	15/05/2017	04/05/2017	03/04/2017	22/05/2017
N° d'immatriculation	CG-612-NZ	6626-ZY-42	AK-222-QD	EH-853-KM	DW-514-EW	DA-188-WD
Inertie équivalente simulée (kg)	1130	1360	1020	1470	1130	1360
A0 (m/s)	88,7	106,7	80,1	115,4	88,7	106,7
A1 (m/s)	0	0	0	0	0	0
A2 (m/s)	0,42	0,38	0,41	0,47	0,43	0,46

Annexe 3 : Plan de l'expérimentation de la deuxième campagne du prélèvement sur le banc à rouleau sur les filtres type QMH

Type du véhicule	Nombre de filtres utilisés	Cycle	Nombre de cycles cumulé
Essence euro 3	1	Blanc ArtROAD	3
	3	ArtROAD	16
	2	Blanc ArtURB	6
	2	ArtURB F	8
	4	ArtURB C	24
	1	Blanc ArtMW	3
	3	ArtMW	10
Diesel euro 3	1	Blanc ArtROAD	3
	3	ArtROAD	3
	1	Blanc ArtURB F	3
	4	ArtURB F	6
	2	ArtURB C	4
	4	ArtMW	4
Essence euro 4	1	Blanc ArtROAD	3
	3	ArtROAD	16
	2	Blanc ArtURB	6
	4	ArtURB F	8
	4	ArtURB C	24
	1	Blanc ArtMW	3
	3	ArtMW	11
Diesel euro 4	1	Blanc ArtROAD	3
	3	ArtROAD	11
	1	Blanc ArtMW	3
	3	ArtMW	11
	2	Blanc ArtURB	6
	4	ArtURB F	8
	4	ArtURB C	14
Essence euro 5	2	Blanc ArtROAD	6
	3	ArtROAD	11
	2	Blanc ArtURB F	6
	4	ArtURB F	17
	3	ArtURB C	11
	1	Blanc ArtMW	3
	3	ArtMW	14
Diesel euro 5	1	Blanc ArtROAD	3
	3	ArtROAD	16
	1	Blanc ArtMW	3
	3	ArtMW	16
	2	Blanc ArtURB	6
	4	ArtURB F	8
	4	ArtURB C	24

Annexe 4 : Tests réalisés sur différents filtres

Nous avons testé les filtres en téflon (PTFE filter, 5 µm, Sartorius AG) et en nitrate de cellulose (HAWP). Les différentes mises en solution effectuées ont été les suivantes :

- 1) attaque acide en micro-ondes avec 8 mL d'eau régale (2 mL HNO₃ + 6 mL HCl)
- 2) attaque acide en micro-ondes avec 8 mL d'eau régale, ajout de 1 ml de HF et chauffage sur plaque chauffante pour évaporation complète de HF, puis ajout de 4 mL supplémentaires d'eau régale.
- 3) attaque acide en micro-ondes avec 8 mL d'eau régale, ajout de 1 mL HF et chauffage sur plaque chauffante pour évaporation complète de HF, puis ajout de 3 mL supplémentaires de HCl.

Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau ci-dessous, aucun EGP n'est dosé sur les blancs des filtres HAWP après une attaque acide en micro-ondes avec de l'eau régale. Les valeurs de Pd inférieures à la limite de quantification sont obtenues pour les filtres téflon (avec les trois différentes mises en solutions), tandis que les blancs des filtres téflon montrent des traces de Pt. Les filtres HAWP avec la mise en solution simple de l'eau régale montrent également des valeurs de Pd inférieures à la limite de quantification. Nous avons donc choisi les filtres HAWP avec la simple digestion en eau régale pour la troisième campagne de prélèvement, effectuée de novembre 2017 au mai 2018.

Valeurs des EGP (moyennes ± écart-type en µg.L⁻¹) retrouvées dans les blancs des différents filtres selon différentes méthodologies de digestion

Filtre + mise en solution	Rh	Pd	Pt
1 blanc QMA + ER* (n = 3)	< LQ	0,25 ± 0,01	< LQ
1 blanc QMH + ER (n = 4)	< LQ	0,11 ± 0,01	< LQ
1 blanc QMH + ER + HF, reprise ER (n = 4)	0,04 ± 0,04	0,24 ± 0,02	0,38**
1 blanc QMH + ER + HF, reprise HCl (n = 4)	0,020 ± 0,001	0,22 ± 0,05	0,05**
2 blancs QMH + ER (n = 4)	< LQ	0,25 ± 0,04	< LQ
3 blancs QMH + ER (n = 4)	< LQ	0,22 ± 0,01	< LQ
1 blanc HAWP + ER (n = 4)	< LQ	<LQ	< LQ
1 blanc HAWP + ER + HF, Reprise ER (n = 2)	< LQ	0,054**	< LQ
1 blanc HAWP + ER + HF, Reprise HCl (n = 2)	< LQ	<LQ	< LQ
1 blanc teflon + ER + HF, reprise ER (n = 2)	< LQ	< LQ	0,010 ± 0,002
1 blanc teflon + ER + HF, reprise HCl (n = 2)	< LQ	< LQ	0,15**

* Eau régale

** Quantifiable dans un filtre

Annexe 5 : Description des prélèvements de sol sur le 1er site de prélèvement

Distance à la route (m)	Profondeur de prélèvement (cm)	Transect 1	Transect 2	Transect 3
0,5	0 - 5	Matériau sombre (~noir), sableux Couverture végétale type mousse, herbes rases		
2,5	0 - 5	Terre végétale Couverture végétale type gazon		
	5 - 10	Empierrement		
4	0 - 5	Terre végétale Couverture végétale type gazon, densité racinaire importante		
	5 - 10	Empierrement Limon à 10 cm	Présence de céramiques et de pierres Limon à 15 cm	
5	0 - 5	Terre végétale Couverture végétale type gazon, densité racinaire importante		
	5 - 10	Empierrement Limon à 10 cm	Limon à 12 cm	
10	0 - 5	Terre végétale Couverture végétale type gazon, densité racinaire importante		
	5 - 10	Empierrement		

Annexe 6 : Description des différentes zones établies dans le bassin de rétention de Cheviré

Zone 1 : Zone des eaux de ruissellement de la chaussée du pont de Cheviré, contenant des sédiments sableux grossiers de couleur beige clair. Les 1ère et 2ème entrées se trouvent dans cette zone qui possède le moins d'humidité en comparaison aux autres (parce que l'eau quitte cette zone vers les zones 2, 5 et 4). Cette zone contient beaucoup de sable et de gravier à l'entrée. Cette dernière est très hétérogène sur la profondeur ; un mélange très hétérogène des couches de sédiments et de sable sur l'ensemble de la surface est observé. Les sédiments fins à grossiers avec des éléments sableux sont observés dans les 5 à 20 cm de profondeur avec des sables fins à grossiers jusqu'à 20 cm de profondeur. La couleur varie de beige (pour les sables) et marron foncé (pour le mélange sables et sédiments) à noire (pour les sédiments) avec une présence importante de déchets (plastiques, végétaux, filtres de cigarette, papiers, verre, brique, etc.). En général, cette zone est riche en graviers et est peu compactée. L'échantillonnage sur cette zone est composé de 10 points de prélèvement en aléatoire.

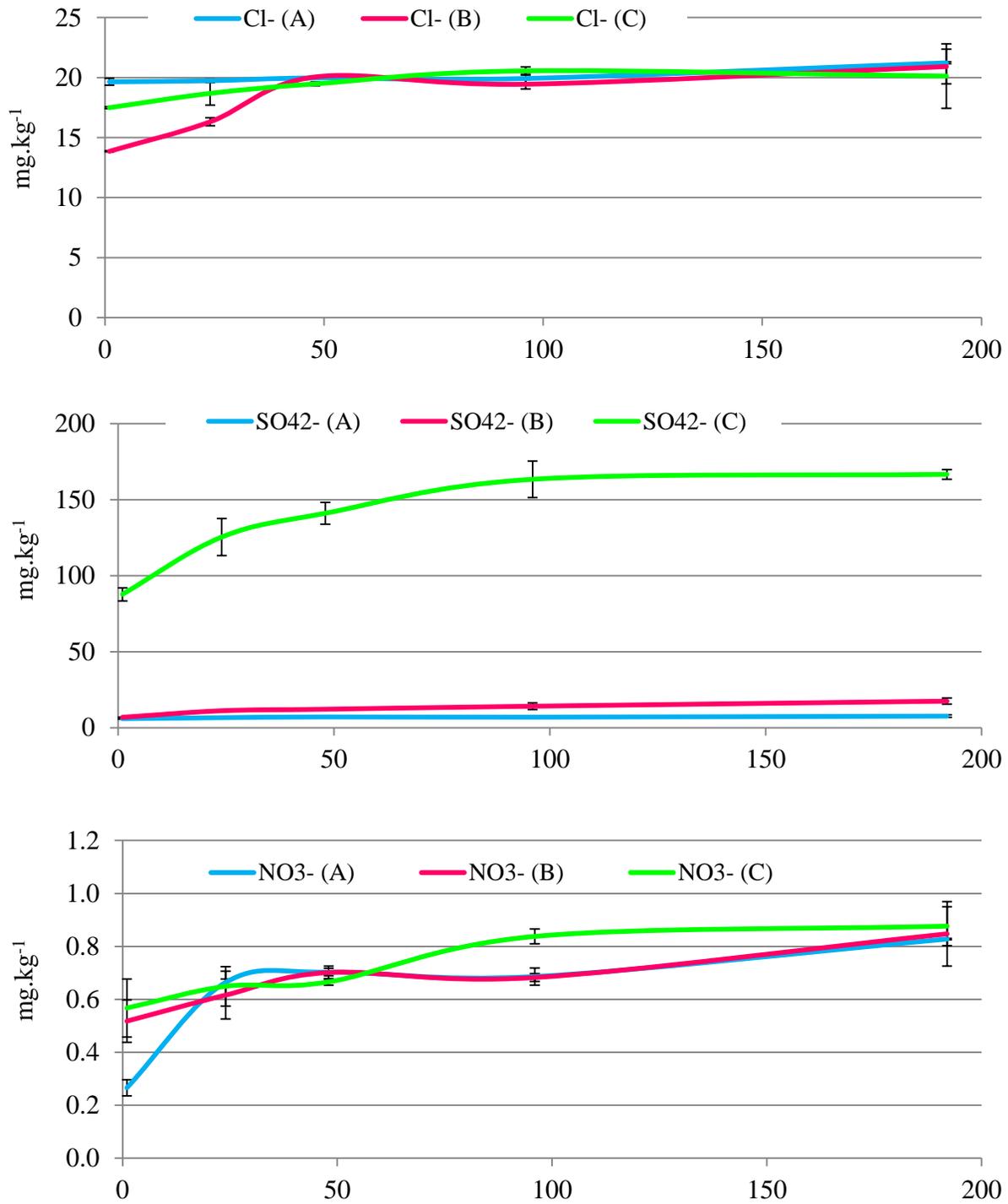
Zone 2 : L'échantillon de cette zone est aussi composé de 10 points de prélèvement en aléatoire, contenant des sédiments avec des éléments limoneux de couleur noire jusqu'à 15cm de profondeur et des sables moyens à grossiers de couleur marron clair à partir de 12cm de profondeur. Les matériaux sont peu compactés sur l'ensemble de la surface de cette zone, fraîche et humide. Des racines et des déchets en plastique sont observés.

Zone 3 : L'échantillon sur cette zone est composé de 16 points de prélèvement en aléatoire. Zone sableuse plutôt homogène avec des sédiments de couleur noire jusqu'à 20cm avec des matériaux limoneux peu compactés et des sables ayant une granulométrie moyenne à grossière de couleur beige à partir de 10cm et plus (aucune observation de sables sur le point de prélèvement N°16). La zone est riche en racines et le degré d'humidité varie entre ressuyé et frais. Des déchets en plastique sont observés.

Zone 4 : Les sédiments avec des éléments limoneux jusqu'à 20 cm de couleur noire et les sables ayant une granulométrie fins à moyens à partir de 15cm de couleur beige claire (décompactés sur certains points de prélèvements et compactés sur d'autres) sont observés sur cette zone. Peu de racines sur certains points de prélèvements bien que d'autres en possèdent une teneur très riche ainsi qu'en matières organiques. Le degré d'humidité change de ressuyé à humide. Des déchets en plastique sont observés. L'échantillon sur cette zone est composé de 10 points de prélèvement en aléatoire.

Zone 5 : Cette zone présente une couche décompactée de sédiments riches en matière limoneuse de couleur noire jusqu'à 30 cm. La couche de sable, également décompactée, se situe à partir de 12 cm de profondeur avec une granulométrie moyenne à grossière de couleur beige, marron clair à noire. On note la présence de racines et de beaucoup de feuilles à côté des déchets en plastique. L'humidité sur cette zone varie entre frais, humide ressuyé à très humide. L'échantillon sur cette zone est aussi composé de 10 points de prélèvement en aléatoire. Cette zone est la plus éloignée de l'arrivée principale du bassin et la plus proche de la sortie.

Annexe 7 : Teneurs en ions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- dans la suspension des monolithes (monolithe A : (A), monolithe B : (B), monolithe C : (C)) dans de l'eau de pluie



Annexe 8 : Teneurs en EGP (en mg.kg⁻¹) dans les monolithes, exprimées en min-max (moyen ± écart-type)

	Pt	Pd	Rh
Monolithe A	6,4 - 7 (6,7 ± 0,3)	2336 - 2507 (2435 ± 89)	266 - 312 (295 ± 25)
Monolithe B	17,5 - 18,2 (17,8 ± 0,4)	2310 - 2375 (2344 ± 33)	234 - 293 (272 ± 33)
Monolithe C	415 - 511 (469 ± 49)	0,45 - 0,68 (0,59 ± 0,12)	0,05 - 0,08 (0,07 ± 0,01)

Annexe 9 : Teneurs en ETM (en mg.kg⁻¹) dans les monolithes, exprimés en min-max (moyen ± écart-type)

Monolithe	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
A	210 - 325 (255 ± 62)	0,35 - 0,42 (0,39 ± 0,04)	27,6 - 28,4 (28,1±0,4)	179 - 193 (184 ± 8)	68 - 71 (68,9 ± 1,5)	117 - 134 (123 ± 9)	54 - 57 (55 ± 1)	1877 - 2027 (1947 ± 75)
B	134 - 155 (143 ± 11)	-	26 - 27,6 (26,8 ± 0,8)	25 - 25,9 (25,6 ± 0,5)	28 - 29 (28,6 ± 0,9)	51,2 - 61,9 (56,4 ± 5,3)	54 - 57 (56 ± 2)	296 - 370 (335 ± 37)
C	7,5 - 14 (10,2 ± 3,4)	-	50,4 - 51,1 (50,6 ± 0,4)	13 - 58 (28±26)	17 - 19 (17,8 ± 0,6)	6,5 - 11,9 (8,7 ± 2,8)	3761 - 3959 (3843 ± 104)	93 - 127 (106 ± 18)

Annexe 10 : Facteurs d'émission des EGP des véhicules testés (en ng.km⁻¹)

Vehicule	Cycle	Rh	Pd	Pt
Euro 3 Essence	ArtURB F	8 ± 1,3	-	36,5 ± 3,8
	ArtURB C	3 ± 0,3	-	16,9 ± 1,8
	ArtROAD	4 ± 0,5	1 ± 0,1	31 ± 3
	ArtMW	2 ± 0,2	-	13,4 ± 1,4
Euro 3 Diesel	ArtURB F	-	7,0 ± 0,9	-
	ArtURB C	-	-	-
	ArtROAD	-	-	-
	ArtMW	-	4,9 ± 0,6	-
Euro 4 Essence	ArtURB F	-	1,5 ± 0,2	-
	ArtURB C	-	2,5 ± 0,3	-
	ArtROAD	0,7 ± 0,1	4,2 ± 0,5	-
	ArtMW	3,4 ± 0,4	8,9 ± 1,1	-
Euro 4 Diesel	ArtURB F	14,1 ± 1,5	5,3 ± 0,7	-
	ArtURB C	-	8,43 ± 1,05	-
	ArtROAD	-	-	-
	ArtMW	-	7,5 ± 0,9	-
Euro 5 Essence	ArtURB F	-	-	-
	ArtURB C	-	1,4 ± 0,2	-
	ArtROAD	-	0,6 ± 0,1	-
	ArtMW	0,4 ± 0,04	2,4 ± 0,3	-

Annexe 11 : Concentrations en EGP (moyenne \pm écartpe en pg.m^{-3}) dans les filtres QMH prélevés en 2017, boulevard Victor Hugo

Date	Rh	Pd	Pt
24/04- 2/05	$2,3 \pm 0,3$	$12,9 \pm 1,4$	-
16/05 - 14/06	$0,7 \pm 0,1$	-	-
14/06 - 12/07	$0,8 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,02$	-
12 jul - 20 août	$0,5 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,02$	-
23 août - 20 sep	$0,9 \pm 0,1$	-	-
20 sep - 7 oct	$1 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,6$	-

Annexe 12 : Concentrations de Rh et Pd (en pg.m^{-3}) dans les filtres HAWP prélevés en 2017-2018, boulevard Victor Hugo

Date	Rh	Pd	Pt
8 novembre au 6 décembre 2017	$1 \pm 0,1$	-	-
8 au 23 décembre 2017	-	-	-
5 janvier 2017 au 2 février 2018	$4 \pm 0,4$	$43 \pm 4,7$	-
2 février au 2 mars 2018	$12 \pm 1,3$	$114 \pm 12,5$	-
2 au 31 mars 2018	$14,3 \pm 1,6$	$93,7 \pm 10,3$	$2,2 \pm 0,3$
30 mars au 27 avril 2018	-	$11,1 \pm 1,2$	-
27 avr - 11 mai, 11 - 31 mai 2018	$2,8 \pm 1,3$	$15,2 \pm 1,7$	-

Annexe 13 : Teneurs en EGP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) lors de 1er prélèvement de sol

Transect	Distance à la route (m)	Profondeur de prélèvement (cm)	Rh	Pd	Pt
1	0,50	0 - 5	-	29,9	33,1
	2,5	0 - 5	-	$10,0 \pm 2,9$	$9,4 \pm 1,0$
		5 - 10	-	$9,2 \pm 2,6$	-
	4	0 - 5	-	5,5	5,6
		5 - 10	-	-	-
	5	0 - 5	-	-	-
		5 - 10	-	-	-
	10	0 - 5	-	7,2	-
5 - 10		-	-	-	
2	0,50	0 - 5	-	$23,2 \pm 0,46$	$23,7 \pm 1,36$
	2,5	0 - 5	-	$8,7 \pm 4,81$	-
		5 - 10	-	$6,0 \pm 0,59$	$5,9 \pm 0,2$
	4	0 - 5	-	7,0	-
		5 - 10	-	-	-
	5	0 - 5	-	-	-
		5 - 10	-	-	-
	10	0 - 5	-	5,3	-
5 - 10		-	-	-	
3	0,50	0 - 5	-	$13,9 \pm 2,06$	$26,9 \pm 4,45$
	2,5	0 - 5	9,7	$7,3 \pm 0,92$	-
		5 - 10	-	7,3	-
	4	0 - 5	-	-	-
		5 - 10	-	-	-
	5	0 - 5	-	-	-
		5 - 10	-	-	-
	10	0 - 5	-	-	-
5 - 10		-	-	-	

Annexe 14 : Teneurs en ETM (mg.kg⁻¹) lors de 1er prélèvement de sol

Transect	Distance et profondeur	As	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
1	0,5m (0 - 5 cm)	38 ± 12	43 ± 1	118 ± 2	19,9 ± 0,1	49 ± 1	39 ± 1	576 ± 5
	2,5m (0 - 5cm)	14,4 ± 0,1	34,4 ± 0,4	28,03 ± 0,22	11,78 ± 0,01	43 ± 1	43,97 ± 0,13	126,7 ± 0,3
	2,5m (5 - 10cm)	15 ± 2	33,63 ± 0,02	21,84 ± 0,03	11,2 ± 0,1	41 ± 1	44,1 ± 0,2	98,76 ± 0,03
	4m (0 - 5cm)	11,9 ± 0,1	29,95 ± 0,3	25,9 ± 0,1	10,2 ± 0,2	38,7 ± 0,3	40 ± 1	109 ± 1
	4m (5 - 10cm)	12 ± 1	29,47 ± 0,03	20,5 ± 0,2	9,7 ± 0,1	37 ± 1	40,1 ± 0,1	88 ± 1
	5m (0 - 5cm)	12,1 ± 0,1	31,7 ± 0,5	15 ± 1	10,40 ± 0,04	32 ± 1	42,3 ± 0,2	63 ± 10
	5m (5 - 10cm)	12,3 ± 0,6	30,9 ± 0,4	12,1 ± 0,1	10,0 ± 0,03	31,1 ± 0,1	42,6 ± 0,3	41 ± 1
	10m (0 - 5cm)	12,9 ± 0,4	33,3 ± 0,9	15,2 ± 0,3	11,4 ± 0,3	35,8 ± 0,2	44,01 ± 0,28	52,4 ± 0,5
	10m (5 - 10cm)	13 ± 1	32,7 ± 0,6	13,3 ± 0,3	10,7 ± 0,1	34 ± 1	44,2 ± 0,1	45,02 ± 0,17
2	0,5m (0 - 5cm)	19 ± 1	31,6 ± 2,5	82 ± 1	14 ± 1	42 ± 1	28,8 ± 0,1	589 ± 6
	2,5m (0 - 5cm)	14,4 ± 0,2	40,6 ± 8,3	23,02 ± 0,34	11,9 ± 0,1	40 ± 1	43 ± 1	89 ± 1
	2,5m (5 - 10cm)	13,9 ± 0,1	33,5 ± 0,7	20,3 ± 0,2	11,4 ± 0,1	3,8 ± 0,2	43,4 ± 0,4	74,4 ± 0,2
	4m (0 - 5cm)	13,1 ± 0,6	37,88 ± 0,04	20,9 ± 0,1	13,1 ± 0,1	35,32 ± 0,02	45,1 ± 0,1	74,2 ± 0,4
	4m (5 - 10cm)	13,1 ± 0,6	32,98 ± 0,34	16,8 ± 0,2	11,38 ± 0,05	32,2 ± 0,3	42,4 ± 0,1	58,77 ± 0,03
	5m (0 - 5cm)	13,2 ± 0,8	32,2 ± 0,4	16,8 ± 0,3	11,2 ± 0,3	31,4 ± 0,4	41,98 ± 0,36	59 ± 1
	5m (5 - 10cm)	13,5 ± 0,9	32 ± 1	14,8 ± 0,3	11,1 ± 0,4	37 ± 1	42 ± 1	51 ± 1
	10m (0 - 5cm)	13,1 ± 0,9	31,31 ± 0,05	13,62 ± 0,04	10,24 ± 0,04	33,10 ± 0,03	41,7 ± 0,1	48,1 ± 0,1
	10m (5 - 10cm)	13 ± 0,2	32,1 ± 0,5	12,8 ± 0,2	10,4 ± 0,1	32	42,3 ± 0,1	44 ± 1
3	(0 - 5cm)	20,7 ± 0,3	31,05 ± 0,11	73 ± 1	12,98 ± 0,14	55 ± 1	30,6 ± 0,2	552 ± 2
	2,5m (0 - 5cm)	14,1 ± 0,1	28,99 ± 0,25	24 ± 1	10,6 ± 0,1	44,8 ± 0,4	36,6 ± 0,5	134,9 ± 0,1
	2,5m (5 - 10cm)	11 ± 2	48 ± 13	29 ± 13	19,5 ± 6,4	38 ± 7	49 ± 13	131 ± 29
	4m (0 - 5cm)	13 ± 1	30,9 ± 0,2	22 ± 1	10,97 ± 0,10	41 ± 1	39,69 ± 0,03	121,8 ± 0,2
	4m (5 - 10cm)	13 ± 1	32 ± 1	21 ± 1	11 ± 1	44,1 ± 0,5	38 ± 1	159 ± 1
	5m (0 - 5cm)	12 ± 1	32,6 ± 0,1	15,4 ± 0,1	10,4 ± 0,3	32,2 ± 0,1	41,33 ± 0,01	65,5 ± 0,1
	5m (5 - 10cm)	13 ± 1	31,8 ± 0,3	14,5 ± 0,2	11,32 ± 0,03	38,1 ± 5,2	41,1 ± 0,1	55,3 ± 0,3
	10m (0 - 5cm)	11,5 ± 0,2	33,1 ± 0,2	14,6 ± 0,1	12,4 ± 0,5	33,2 ± 0,1	41,6 ± 0,1	51 ± 1
	10m (5 - 10cm)	12,5 ± 0,2	33,1 ± 0,1	14,0 ± 0,1	10,7 ± 0,1	35,3 ± 0,5	42,8 ± 0,1	47,4 ± 0,2

Annexe 15 : Teneurs en EGP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) lors de 2ème prélèvement de sol

Transect	Distance à la route (cm)	Profondeur de prélèvement (cm)	Rh	Pd	Pt
1	15 - 25	0 - 5	44 ± 2	36 ± 1	6
		5 - 10	6,5 ± 0,31	0	0,6 ± 0,04
	50 - 80	0-5	35 ± 2	18	3,5 ± 0,6
		5 - 10	38 ± 1	20	4,1 ± 0,1
	110 - 140	0 - 5	16,4 ± 0,6	8,6 ± 0,5	1,72 ± 0,03
		5 - 10	17,3 ± 1,5	6,1 ± 0,5	2,2 ± 0,2
	230 - 260	0 - 5	8,5 ± 0,5	6,2 ± 0,7	0,9 ± 0,1
		5 - 10	10,0 ± 0,1	8,4 ± 0,9	1,9 ± 0,1
2	15 - 25	0 - 5	82 ± 7	34 ± 4	7 ± 1
		5 - 10	41 ± 1	24 ± 2	5,1 ± 0,2
	50 - 80	0-5	43,9 ± 0,1	18 ± 1	4,1 ± 0,1
		5 - 10	29 ± 1	11 ± 1	2,55 ± 0,01
	110 - 140	0 - 5	12,4 ± 0,3	4,25 ± 0,02	1,22 ± 0,02
		5 - 10	10,6 ± 0,4	5,8 ± 1,4	1,3 ± 0,3
	230 - 260	0 - 5	7,8 ± 0,3	0	0,79 ± 0,04
		5 - 10	0	0	0,26
	640 - 670	0 - 5	0	0	0
		5 - 10	0	0	0
3	15 - 25	0 - 5	46,7 ± 0,3	28,1 ± 2,4	6,4 ± 0,1
		5 - 10	54 ± 2	34 ± 2	6,5 ± 0,1
	50 - 80	0-5	68 ± 1	19 ± 1	4,3 ± 0,4
		5 - 10	34 ± 1	21 ± 9	3,2 ± 0,7
	100 - 130	0 - 5	22 ± 2	6,3 ± 0,6	1,7 ± 0,3
		5 - 10	10 ± 1	0	0,9
	230 - 230	0 - 5	12 ± 2	0	1,2
		5 - 10	8 ± 1	7,3 ± 0,5	1,0 ± 0,1
fossé 510 - 540	0 - 5	0	0	0	
	5 - 10	0	0	0	
4	15 - 25	0 - 5	46 ± 5	41 ± 1	7,6 ± 0,2
		5 - 10	58 ± 1	30 ± 3	8,2 ± 0,2
	50 - 80	0-5	34 ± 3	12 ± 2	4,7 ± 0,9
		5 - 10	29 ± 2	9,4 ± 1,2	2,7 ± 0,1
	100 - 130	0 - 5	28,1 ± 0,5	2	3,2 ± 0,4
		5 - 10	6,1 ± 0,2	0	0,7 ± 0,1
	200 - 230	0 - 5	6	0	0,7 ± 0,1
		5 - 10	0	0	0
	530 - 560	0 - 5	0	0	0
		5 - 10	-	-	-
13 - 13	0 - 5	-	-	-	
	5 - 10	-	-	-	

Annexe 16 : Teneurs en ETM (mg.kg⁻¹) lors de 2ème prélèvement de sol

Transect	Distance à la route (cm)	Profondeur de prélèvement (cm)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	
1	15 - 25	0 - 5	33 ± 5	0,1	56 ± 4	126 ± 8	24 ± 2	66 ± 6	45 ± 4	347 ± 28	
		5 - 10	35 ± 5	0,2	46 ± 3	59 ± 4	22 ± 2	112 ± 10	56 ± 4	235 ± 19	
	50 - 80	0 - 5	27 ± 4	0,1	42 ± 3	102 ± 6	18 ± 1	99 ± 9	43 ± 3	251 ± 20	
		5 - 10	25 ± 4	0,0	41 ± 3	87 ± 5	18 ± 1	110 ± 10	44 ± 3	244 ± 20	
	110 - 140	0 - 5	23 ± 3	0,0	39 ± 3	62 ± 4	16 ± 1	84 ± 8	42 ± 3	151 ± 12	
		5 - 10	19 ± 3	0,0	35 ± 2	62 ± 4	14 ± 1	88 ± 8	41 ± 3	136 ± 11	
	230 - 260	0 - 5	16 ± 2	-	34 ± 2	50 ± 3	20 ± 1	61 ± 6	42 ± 3	98 ± 8	
		5 - 10	15 ± 2	-	37 ± 3	49 ± 3	13 ± 1	64 ± 6	41 ± 3	85 ± 7	
	2	15 - 25	0 - 5	29 ± 4	0,2	55 ± 4	174 ± 10	23 ± 2	76 ± 7	50 ± 4	523 ± 42
		50 - 80	0 - 5	28 ± 4	0,3	47 ± 3	115 ± 7	20 ± 1	116 ± 11	45 ± 4	457 ± 37
5 - 10			25 ± 4	0,3	44 ± 3	278 ± 17	29 ± 2	186 ± 17	50 ± 4	650 ± 52	
110 - 140		0 - 5	23 ± 3	0,5	40 ± 3	91 ± 5	21 ± 1	124 ± 12	47 ± 4	622 ± 50	
		5 - 10	30 ± 4	0,3	45 ± 3	81 ± 5	23 ± 2	153 ± 14	54 ± 4	550 ± 44	
230 - 260		0 - 5	31 ± 5	0,3	42 ± 3	57 ± 3	20 ± 1	108 ± 10	52 ± 4	263 ± 21	
		5 - 10	34 ± 5	0,3	45 ± 3	58 ± 3	21 ± 1	107 ± 10	54 ± 4	224 ± 18	
640 - 670		0 - 5	23 ± 3	0,1	35 ± 2	42 ± 3	14 ± 1	57 ± 5	49 ± 4	104 ± 8	
		5 - 10	20 ± 3	-	32 ± 2	39 ± 2	13 ± 1	54 ± 5	43 ± 3	91 ± 7	

Annexe 16 : Suite

Transect	Distance à la route (cm)	Profondeur de prélèvement (cm)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
3	15 - 25	0 - 5	28 ± 4	0,1	44 ± 3	127 ± 8	18 ± 1	54 ± 5	41 ± 3	409 ± 33
	50 - 80	0 - 5	31 ± 5	0,3	64 ± 4	104 ± 6	20 ± 1	102 ± 10	43 ± 3	721 ± 58
		5 - 10	36 ± 5	0,1	49 ± 3	112 ± 7	23 ± 2	117 ± 11	46 ± 4	710 ± 57
	100 - 130	0 - 5	30 ± 5	0,2	42 ± 3	88 ± 5	17 ± 1	158 ± 15	42 ± 3	430 ± 34
		5 - 10	33 ± 5	0,2	33 ± 2	75 ± 4	18 ± 1	157 ± 15	37 ± 3	356 ± 28
	230 - 230	0 - 5	48 ± 7	0,1	36 ± 2	55 ± 3	14 ± 1	117 ± 11	42 ± 3	205 ± 16
		5 - 10	50 ± 8	0,2	33 ± 2	58 ± 3	14 ± 1	118 ± 11	41 ± 3	188 ± 15
	fossé 510 - 540	0 - 5	26 ± 4	0,3	21 ± 1	69 ± 4	17 ± 1	64 ± 6	36 ± 3	181 ± 14
		5 - 10	25 ± 4	0,1	19 ± 1	50 ± 3	12 ± 1	64 ± 6	34 ± 3	120 ± 10
	4	15 - 25	0 - 5	28 ± 4	0,1	47 ± 3	126 ± 8	24 ± 2	59 ± 6	46 ± 4
50 - 80		0-5	56 ± 8	0,1	49 ± 3	166 ± 10	21 ± 1	88 ± 8	48 ± 4	1003 ± 80
		5 - 10	41 ± 6	0,1	38 ± 3	263 ± 16	20 ± 1	100 ± 9	40 ± 3	622 ± 50
100 - 130		0 - 5	18 ± 3	0,2	34 ± 2	63 ± 4	15 ± 1	110 ± 10	36 ± 3	325 ± 26
		5 - 10	19 ± 3	0,2	31 ± 2	68 ± 4	14 ± 1	139 ± 13	35 ± 3	296 ± 24
200 - 230		0 - 5	14 ± 2	0,1	25 ± 2	31 ± 2	11 ± 1	68 ± 6	31 ± 2	135 ± 11
		5 - 10	16 ± 2	0,1	27 ± 2	36 ± 2	13 ± 1	85 ± 8	32 ± 3	149 ± 12
530 - 560		0 - 5	11 ± 2	-	20 ± 1	35 ± 2	6,9 ± 0,5	49 ± 5	27 ± 2	67 ± 5
		5 - 10	11 ± 2	-	19 ± 1	36 ± 2	6,5 ± 0,5	54 ± 5	27 ± 2	66 ± 5
13 - 13		0 - 5	8 ± 1	-	13 ± 1	46 ± 3	4,5 ± 0,3	50 ± 5	21 ± 2	24 ± 2
	5 - 10	8 ± 1	-	14 ± 1	57 ± 3	4,4 ± 0,3	50 ± 5	23 ± 2	21 ± 2	

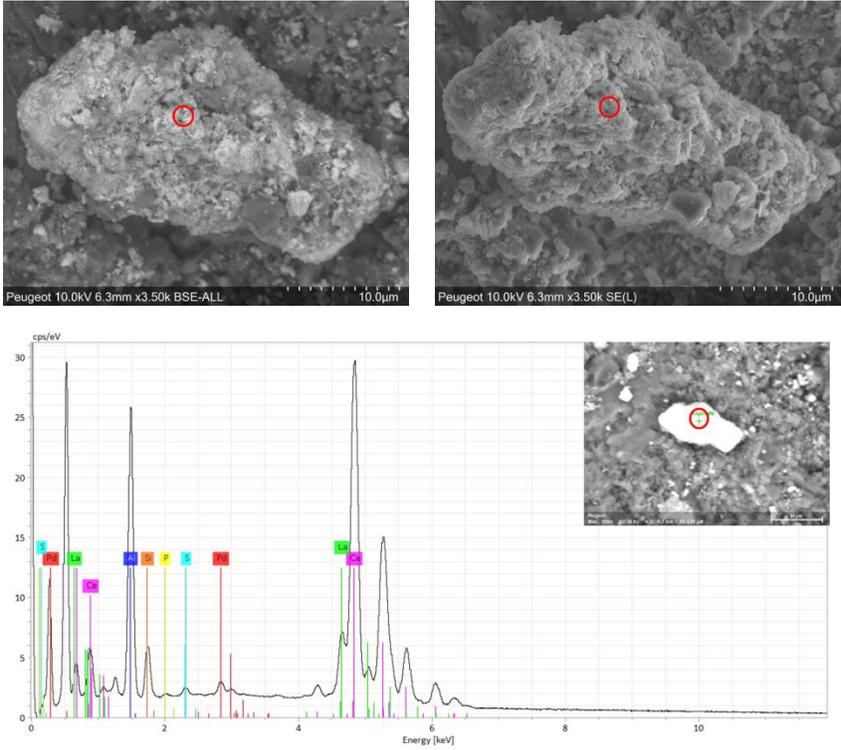
Annexe 17 : Teneurs des EGP (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans les sédiments de Cheviré

Sédiments	Pt	Pd	Rh
CH1	113 - 122 (117 ± 4)	107 - 128 (120 ± 11)	18,9 - 20 ($19,3 \pm 0,4$)
CH2	116 - 129 (123 ± 5)	5158 - 5882 (5440 ± 388)	556 - 589 (570 ± 17)
CH3	129 - 148 (141 ± 11)	216 - 251 (236 ± 18)	28 - 33 (31 ± 3)
CH4	111 - 120 (117 ± 5)	189 - 216 (205 ± 15)	23 - 26 ($25 \pm 1,5$)
CH5	143 - 170 (154 ± 14)	107 - 133 (119 ± 13)	19 - 20 ($19,4 \pm 0,4$)

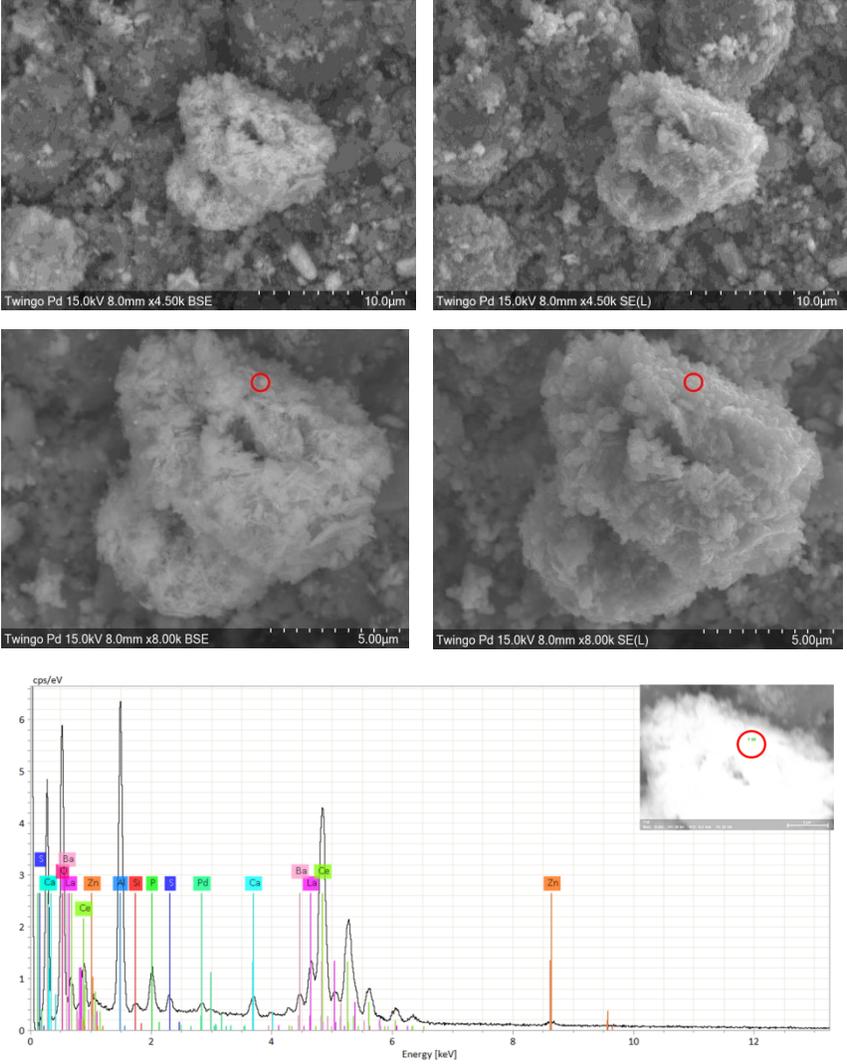
Annexe 18 : Teneurs des ETM (en mg.kg^{-1}) dans les sédiments de Cheviré

Éch.	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
CH1	34 ± 2	$0,3 \pm 0,1$	67 ± 1	200 ± 9	33 ± 2	171 ± 6	52 ± 1	884 ± 19
CH2	36 ± 1	$1 \pm 0,1$	61 ± 4	195 ± 12	27 ± 2	186 ± 18	50 ± 1	859 ± 16
CH3	40 ± 1	$1 \pm 0,04$	$111 \pm 0,6$	428 ± 3	45 ± 1	263 ± 3	90 ± 1	1865 ± 24
CH4	39 ± 1	$0,5 \pm 0,04$	103 ± 1	436 ± 6	$44 \pm 0,3$	151 ± 1	83 ± 1	1545 ± 15
CH5	35 ± 1	$1 \pm 0,004$	123 ± 1	509 ± 3	$48 \pm 0,3$	282 ± 1	$96 \pm 0,8$	1988 ± 16

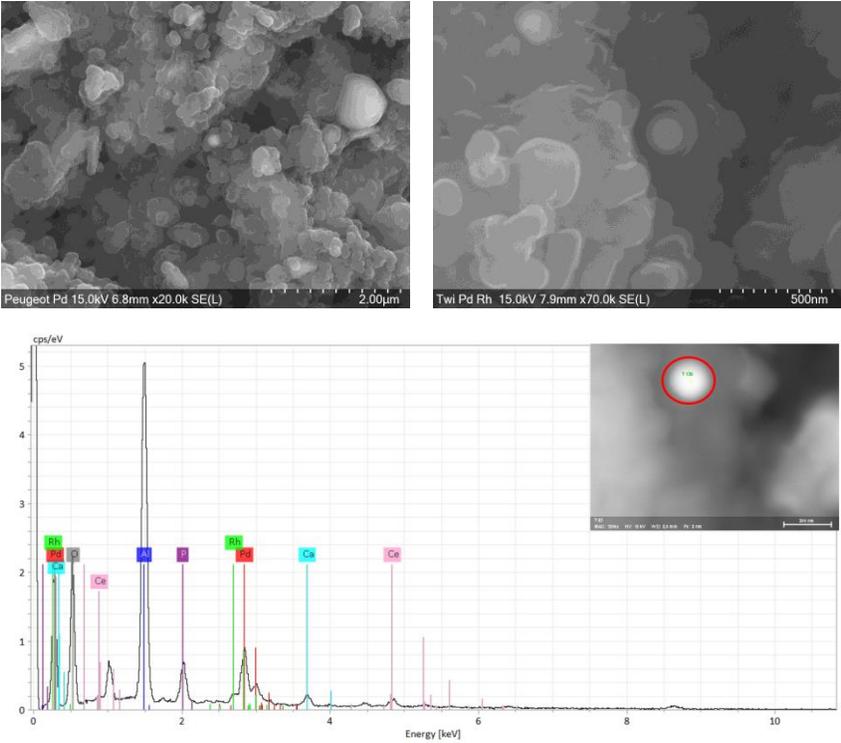
Annexe 19 : Particules contenant du Pd associée avec des particules de washcoat (Al, Si, Ce et La) et des traces de lubrifiant (S et P) dans le monolithe A - 40 000 km



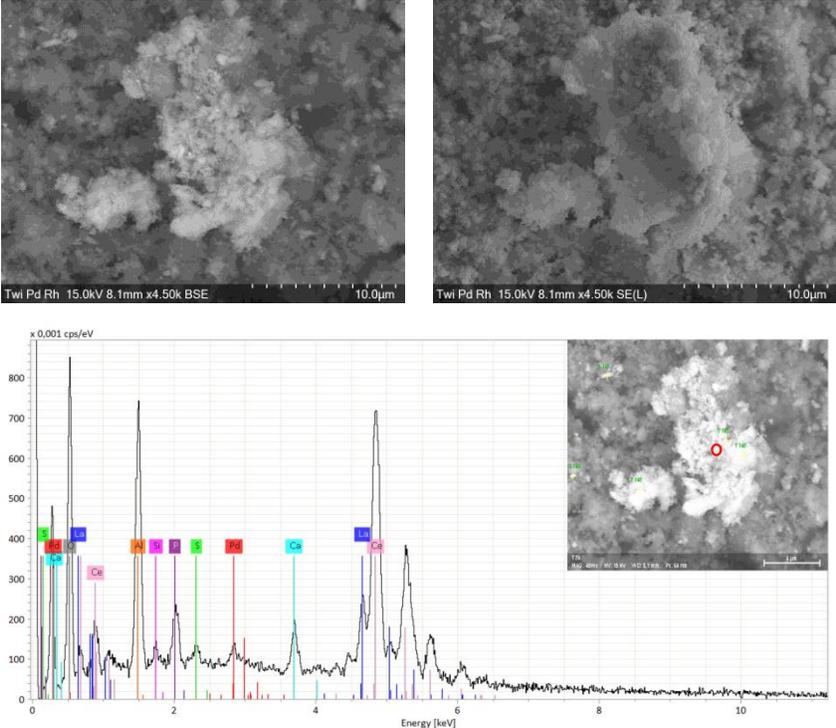
Particules contenant du Pd associées avec des particules de washcoat (Al, Si, La et Ce) et des traces de lubrifiant (Ca, S, P, Ba et Zn) dans le monolithe B - 130000 km



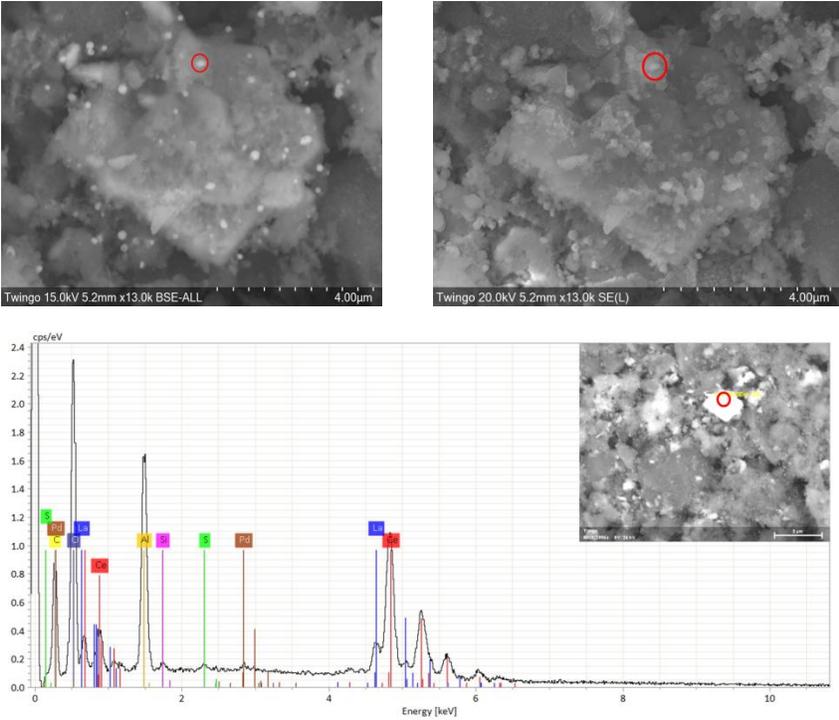
Particules contenant du Pd et du Rh associées avec des particules de washcoat (Al et Ce) et des traces lubrifiant (Ca et P) dans le monolithe B - 130000 km



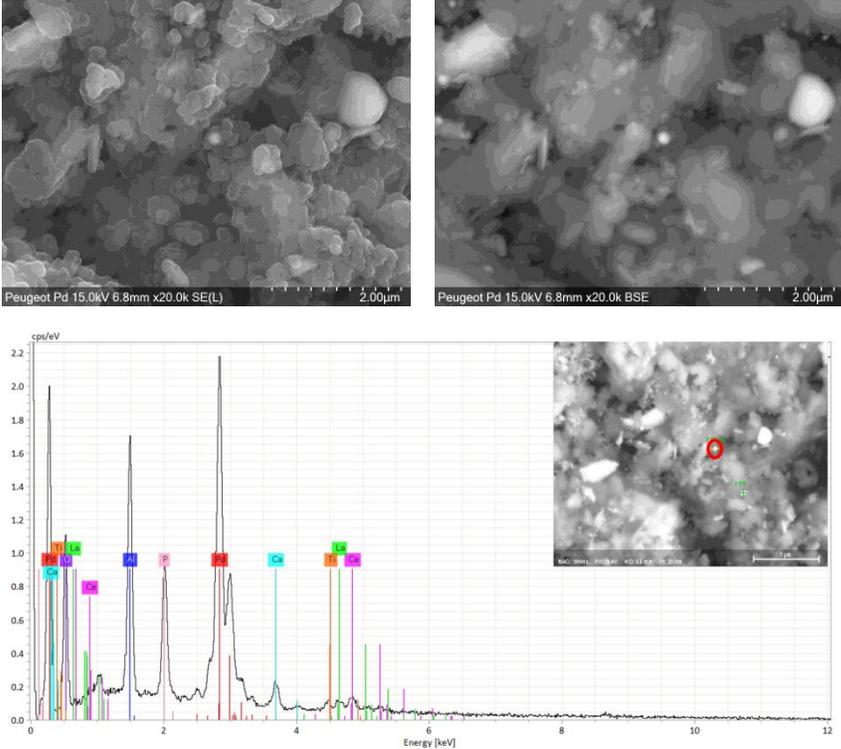
Particule contenant du Pd associée avec des particules de washcoat (Al, Si, La et Ce) et des traces de lubrifiant (Ca, S et P) dans le monolithe B - 130000 km



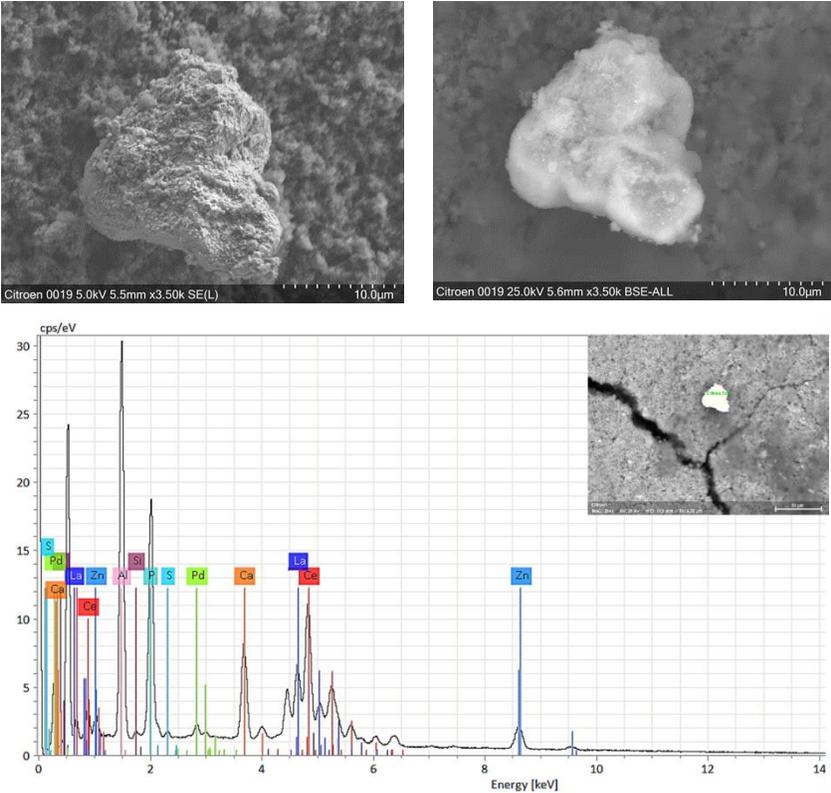
Particule contenant du Pd associée avec des particules de washcoat (Al, Si, La et Ce), de la suie (C) et des traces de lubrifiant (S) dans le monolithe B - 130000 km



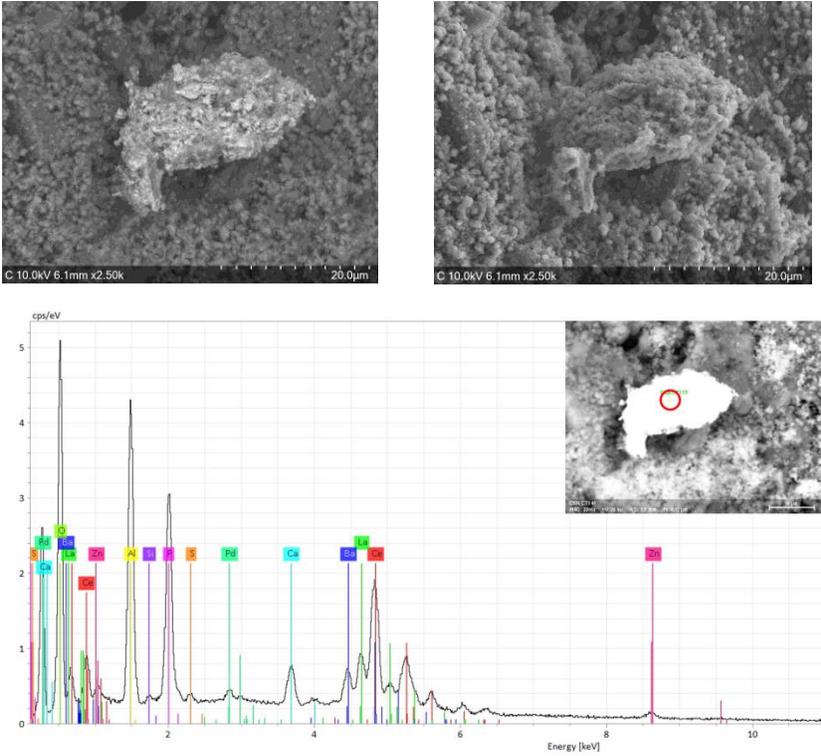
Particule contenant du Pd associée avec des particules de washcoat (Al, Ce et La) et des traces de lubrifiant (Ca et P) dans le monolithe C - 370000 km



Particule contenant du Pd associée avec des particules de washcoat (Al, Si, Ce et La) et des traces de lubrifiant (Ca, S, P et Zn) dans le monolithe C - 370000 km



Particule contenant du Pd associée avec des particules de washcoat (Al, Si, La et Ce), de suie (C) et des traces de lubrifiant (S) dans le monolithe C - 370000 km



REFERENCES

A

- Adeloju, S.B., Bond, A.M., Tan, S.N. and Wei, G., 1990. Voltammetric determination of platinum in inorganic complexes and in water, geological and biological matrices using Laboratory-and field-based instrumentation. *Analyst*, 115(12), pp.1569-1576.
- Ademe, L., 2005. Voiture, la conduire, l'entretenir, la changer pour consommer et polluer moins, Réf.: 4274. Mars.
- Ademe, Véhicules particuliers neufs vendus en France. Consommations de carburant et émissions de CO₂. GUIDE OFFICIEL. ÉDITION 2014
- Ahnstrom, Z.S. and Parker, D.R., 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal.*, 63(6), pp.1650-1658.
- Alt, F., Jerono, U., Messerschmidt, J. and Tölg, G., 1988. The determination of platinum in biotic and environmental materials, I. $\mu\text{g/kg}$ -to g/kg -range. *Microchimica Acta*, 96(1), pp.299-304.
- Alt, F., Bambauer, A., Hoppstock, K., Mergler, B. and Tölg, G., 1993. Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 346(6), pp.693-696.
- Alt, F., Eschnauer, H.R., Mergler, B., Messerschmidt, J. and Tölg, G., 1997. A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(8), pp.1013-1019.
- Alvarez, E.A., Mochón, M.C., Sánchez, J.J. and Rodríguez, M.T., 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 47(7), pp.765-775.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A. and Moreno, T., 2009. Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43(9), pp.1650-1659.
- Amarasiriwardena, D., Siripinyanond, A. and Barnes, R.M., 2001. Trace elemental distribution in soil and compost-derived humic acid molecular fractions and colloidal organic matter in municipal wastewater by flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry (flow FFF-ICP-MS) Presented at the 2001 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Lillehammer, Norway, February 4–8, 2001. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(9), pp.978-986.
- Amossé, J. and Allibert, M., 1993. Partitioning of iridium and platinum between metals and silicate melts: Evidence for passivation of the metals depending on $f\text{O}_2$. *Geochimica et cosmochimica acta*, 57(10), pp.2395-2398.

Amossé, J. and Delbos, V., 2002. Dispersion dans l'environnement routier et urbain de Pt, Pd, et Rh emis par les pots d'échappement catalytiques. Etude de la speciation des elements. Comptes Rendus Chimie, 5(8), pp.565-570.

Artelt, S., Kock, H., Nachtigall, D. and Heinrich, U., 1998. Bioavailability of platinum emitted from automobile exhaust. Toxicology letters, 96, pp.163-167.

Artelt, S., Kock, H., König, H.P., Levsen, K. and Rosner, G., 1999a. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. Atmospheric Environment, 33(21), pp.3559-3567.

Artelt, S., Creutzenberg, O., Kock, H., Levsen, K., Nachtigall, D., Heinrich, U., Rühle, T. and Schlögl, R., 1999b. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. Science of the Total Environment, 228(2), pp.219-242.

Artelt, S., Levsen, K., König, H.P. and Rosner, G., 2000. Engine test bench experiments to determine platinum emissions from three-way catalytic converters. In Anthropogenic platinum-group element emissions (pp. 33-44). Springer, Berlin, Heidelberg.

Ash, P.W., Boyd, D.A., Hyde, T.I., Keating, J.L., Randlshofer, G., Rothenbacher, K., Sankar, G., Schauer, J.J., Shafer, M.M. and Toner, B.M., 2014. Local structure and speciation of platinum in fresh and road-aged North American sourced vehicle emissions catalysts: an X-ray absorption spectroscopic study. Environmental science & technology, 48(7), pp.3658-3665.

Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, P. and Disnar, J.R., 2001. Solubility of platinum in aqueous solutions at 25 C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(24), pp.4453-4466.

B

Balcerzak, M., 2011. Methods for the determination of platinum group elements in environmental and biological materials: a review. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 41(3), pp.214-235.

Balgord, W.D., 1973. Fine particles produced from automotive emissions-control catalysts. Science, 180(4091), pp.1168-1169.

Ballach, H.J., 1995. Accumulation of platinum in roots of poplar cuttings induces water stress. Fresenius Environmental Bulletin, 4(12), pp.719-724.

Ballach, H.J. and Wittig, R., 1996. Reciprocal effects of platinum and lead on the water household of poplar cuttings. Environmental Science and Pollution Research, 3(1), p.3.

Barbante, C., Veysseyre, A., Ferrari, C., Van De Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G. and Boutron, C., 2001. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. Environmental science & technology, 35(5), pp.835-839.

- Barefoot, R.R., 1997. Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials. *Environmental Science & Technology*, 31(2), pp.309-314.
- Battke, F., Leopold, K., Maier, M., Schmidhalter, U. and Schuster, M., 2008. Palladium exposure of barley: uptake and effects. *Plant biology*, 10(2), pp.272-276.
- Beckett, P.H., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. In *Advances in soil science* (pp. 143-176). Springer US.
- Begerow, J., Sensen, U., Wiesmüller, G.A. and Dunemann, L., 1999. Internal platinum, palladium, and gold exposure in environmentally and occupationally exposed persons. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, 202(5), pp.411-424.
- Bencs, L., Ravindra, K. and Van Grieken, R., 2003. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(10), pp.1723-1755.
- Bocca, B., Alimonti, A., Cristaudo, A., Cristallini, E., Petrucci, F. and Caroli, S., 2004. Monitoring of the exposure to platinum-group elements for two Italian population groups through urine analysis. *Analytica Chimica Acta*, 512(1), pp.19-25.
- Bocca, B., Caimi, S., Smichowski, P., Gómez, D. and Caroli, S., 2006. Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358(1), pp.255-264.
- Boch, K., Schuster, M., Risse, G., Schwarzer, M., 2002. Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Analytica Chimica Acta* 459, 257–265.
- Bonanno, G. and Pavone, P., 2015. Leaves of *Phragmites australis* as potential atmospheric biomonitors of Platinum Group Elements. *Ecotoxicology and environmental safety*, 114, pp.31-37.
- Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P. and Dixon, D.G., 2005. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental toxicology and chemistry*, 24(3), pp.641-652.
- Bosteels, D. and Searles, R.A., 2002. Exhaust emission catalyst technology. *Platinum metals review*, 46(1), pp.27-36.
- Bowles, J.F., 1986. The development of platinum-group minerals in laterites. *Economic Geology*, 81(5), pp.1278-1285.
- Bowles, J.F.W. and Gize, A.P., 2005. A preliminary study of the release of platinum and palladium from metallic particles in the surface environment by organic acids: relevance to weathering of particles from vehicle exhaust catalysts. *Mineralogical Magazine*, 69(5), pp.687-693.

Bowles, J.F., Prichard, H.M., Suárez, S. and Fisher, P.C., 2013. The first report of platinum-group minerals in magnetite-bearing gabbro, Freetown Layered Complex, Sierra Leone: occurrences and genesis. *The Canadian Mineralogist*, 51(3), pp.455-473.

Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), pp.1-18.

Bruder-Hubscher, V., Lagarde, F., Leroy, M.J.F., Coughanowr, C. and Enguehard, F., 2002. Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash. *Analytica Chimica Acta*, 451(2), pp.285-295.

Buslaeva, T.M. and Simanova, S.A., 1999. Platinum metals in aqueous hydrochloric and chloride solutions: palladium, platinum, rhodium, and iridium. *Russ J Coord Chem*, 25(3), pp.151-161.

Bünger, J., Stork, J. and Stalder, K., 1996. Cyto- and genotoxic effects of coordination complexes of platinum, palladium and rhodium in vitro. *International archives of occupational and environmental health*, 69(1), pp.33-38.

C

Cairns, W.R., De Boni, A., Cozzi, G., Asti, M., Borla, E.M., Parussa, F., Moretto, E., Cescon, P., Boutron, C., Gabrieli, J. and Barbante, C., 2011. The use of cation exchange matrix separation coupled with ICP-MS to directly determine platinum group element (PGE) and other trace element emissions from passenger cars equipped with diesel particulate filters (DPF). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(8), pp.2731-2740.

Cardoso, C.E., Pacheco, W.F., Sarubi, R., Ribeiro, M.L., Farias, P.A. and Aucelio, R.Q., 2007. Voltammetric determination of copper and lead in gasoline using sample preparation as microemulsions. *Analytical Sciences*, 23(9), pp.1065-1069.

CARMA, 1999, Rapport Les Céramiques Industrielles Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (CARMA).

Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Krachler, M., Forastiere, F., Sacerdote, M.T. and Mallone, S., 2001. Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(7), pp.1241-1248.

CE, 2004. Directive 2004/107/EC of the european parliament and of the council of 15 December 2004. ANNEXE I (L 23/10 EN). Off. J. Eur. Union, 26.1.2005. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF>.

Cicchella, D., De Vivo, B. and Lima, A., 2003. Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Science of the Total Environment*, 308(1), pp.121-131.

Cinti, D., Angelone, M., Masi, U. and Cremisini, C., 2002. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. *Science of the Total Environment*, 293(1), pp.47-57.

Clozel, B., Ruban, V., Durand, C. and Conil, P., 2006. Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21(10), pp.1781-1798.

Cobelo-Garcia, A., Turner, A., Millward, G.E. and Couceiro, F., 2007. Behaviour of palladium (II), platinum (IV), and rhodium (III) in artificial and natural waters: Influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery. *Analytica chimica acta*, 585(2), pp.202-210.

Cobelo-Garcia, A., 2013. Kinetic effects on the interactions of Rh (III) with humic acids as determined using size-exclusion chromatography (SEC). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), pp.2330-2339.

Colandini, V., 1997. Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales, qualité des eaux et devenir des métaux lourds (Doctoral dissertation, Pau).

Colombo, C., 2008. The speciation and bioavailability of platinum, palladium and rhodium in the environment (Doctoral dissertation, Imperial College London).

Colombo, C., Oates, C.J., Monhemius, A.J. and Plant, J.A., 2008. Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(1), pp.91-101.

Cornu, S. and Clozel, B.L., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des sols*, 7(3), pp.179-189.

Cosden, J.M. and Byrne, R.H., 2003. Comparative geochemistries of Pd II and Pt II: Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater. *Geochimica et cosmochimica acta*, 67(7), pp.1331-1338.

D

Dahlheimer, S.R., Neal, C.R. and Fein, J.B., 2007. Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments. *Environmental science & technology*, 41(3), pp.870-875.

Dan-Badjo, A.T., Ducoulombier-Crépineau, C., Soligot, C., Feidt, C. and Rychen, G., 2007. Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. *Agronomy for sustainable development*, 27(3), pp.261-266.

Dan-Badjo, A.T., Rychen, G. and Ducoulombier, C., 2008. Pollution maps of grass contamination by platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons from road traffic. *Agronomy for sustainable development*, 28(4), pp.457-464.

Das, R.N., Madhusoodana, C.D., Panda, P.K. and Okada, K., 2002. Evaluation of thermal shock resistance of cordierite honeycombs. *Bulletin of Materials Science*, 25(2), pp.127-132.

Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M. and Garden, L.M., 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, 363(1), pp.45-55.

Del Mundo Dacera, D. and Babel, S., 2006. Use of citric acid for heavy metals extraction from contaminated sewage sludge for land application. *Water science and technology*, 54(9), pp.129-135.

De Vos, E., Edwards, S.J., McDonald, I., Wray, D.S. and Carey, P.J., 2002. A baseline survey of the distribution and origin of platinum group elements in contemporary fluvial sediments of the Kentish Stour, England. *Applied Geochemistry*, 17(8), pp.1115-1121.

De Waal., W.A.J., Maessen, F.J.M.J. and Kraak, J.C., 1990. Analytical methodologies for the quantitation of platinum anti-cancer drugs and related compounds in biological media. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 8(1), pp.1-30.

Dissanayake, C.B. and Kritsotakis, K., 1984. The geochemistry of Au and Pt in peat and algal mats—a case study from Sri Lanka. *Chemical geology*, 42(1-4), pp.61-76.

Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G. and Markert, B., 2003. Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of the Total Environment*, 308(1), pp.235-246.

Dongarra, G., Varrica, D. and Sabatino, G., 2003. Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*, 18(1), pp.109-116.

Dubiella-Jackowska, A., Polkowska, Ż. and Namieśnik, J., 2007. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3).

Dupuy-Kedziorek, M., 1997. *Mobilité naturelle et provoquée de polluants métalliques dans les sols et sédiments* (Doctoral dissertation, Limoges).

Durand, C., 2003. *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial: origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques* (Doctoral dissertation, Poitiers).

Durand, C., Ruban, V. and Amblès, A., 2004. Mobility of trace metals in retention pond sediments. *Environmental technology*, 25(8), pp.881-888.

E

Ek, K.H., Rauch, S., Morrison, G.M. and Lindberg, P., 2004. Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Science of the total environment*, 334, pp.149-159. *Elding LI (1970) Acta Chem Scand* 24:1527–1540.

Elding, L.I., 1970. The stepwise dissociation of the tetrachloroplatinate (II) ion in aqueous solution IV. The chlorotriaquaplatinum (II) ion. *Acta Chemica Scandinavica*, 24(4), pp.1331-1340.

El-Mufleh, A., 2011. Répartition des micropolluants métalliques et organiques au sein de la matrice solides des sédiments issus de l'assainissement des eaux pluviales urbaines: comparaisons et critiques de méthodes de fractionnement (Doctoral dissertation, Ecole centrale de Nantes).

El-Mufleh Al Hussein, A., Bechet, B., Gaudin, A. and Ruban, V., 2013. Trace metal fractionation as a mean to improve on the management of contaminated sediments from runoff water in infiltration basins. *Environmental technology*, 34(10), pp.1255-1266.

Ely, J.C., Neal, C.R., Kulpa, C.F., Schneegurt, M.A., Seidler, J.A. and Jain, J.C., 2001. Implications of platinum-group element accumulation along US roads from catalytic-converter attrition. *Environmental Science & Technology*, 35(19), pp.3816-3822.

Eriksson, J., 2001. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops (Vol. 5159). Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency.

Eschnauer, H.R., 2000. A contribution to the enology and ecology of noble metals. In *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (pp. 115-120). Springer, Berlin, Heidelberg.

F

Farago, M.E., Parsons, P.J., 1994. The effect of various platinum metal species on the water plant *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 6 (1), 1–12.

Farago, M.E., Kavanagh, P., Blancs, R., Kelly, J., Kazantzis, G., Thornton, I., Simpson, P.R., Cook, J.M., Parry, S. and Hall, G.M., 1996. Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 354(5), pp.660-663.

Farago, M.E., Thornton, I., Kavanagh, P., Elliott, P. and Leonardi, G.S., 1997. Health aspects of human exposure to high arsenic concentrations in soil in south-west England. In *Arsenic* (pp. 210-226). Springer, Dordrecht.

Farago, M.E., Kavanagh, P., Blancs, R., Kelly, J., Kazantzis, G., Thornton, I., Simpson, P.R., Cook, J.M., Delves, H.T. and Hall, G.E., 1998. Platinum concentrations in urban road dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom. *Analyst*, 123(3), pp.451-454.

Feichtmeier, N. and Leopold, K., 2015. Bioavailability of Platinum Group Elements to Plants—A Review. In *Platinum Metals in the Environment* (pp. 311-338). Springer, Berlin, Heidelberg.

Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A.M. and Aguilar, J., 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*, 131(3), pp.355-364.

Filgueiras, A.V., Lavilla, I. and Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), pp.823-857.

Fischer, K., 2002. Removal of heavy metals from soil components and soil by natural chelating agents. Part I: Displacement from clay minerals and peat by L-cysteine and L-penicillamine. *Water, air, and soil pollution*, 137(1-4), pp.267-286.

Fletcher, W.K., Cook, S.J., Hall, G.E.M., Scagel, R.K. and Dunn, C.E., 1995. Enrichment of platinum and associated elements in organic seepage soils of the Tulameen ultramafic complex, southern British Columbia. *Journal of Geochemical Exploration*, 54(1), pp.39-47.

Fliegel, D., Berner, Z., Eckhardt, D. and Stüben, D., 2004. New data on the mobility of Pt emitted from catalytic converters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 379(1), pp.131-136.

Fox, T.R. and Comerford, N.B., 1990. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Science Society of America Journal*, 54(4), pp.1139-1144.

Freiesleben, D., Wagner, B., Hartl, H., Beck, W., Hollstein, M. and Lux, F., 1993. Auflösung von Palladium-und Platinpulver durch biogene Stoffe/Dissolution of Palladium and Platinum Powder by Biogenic Compounds. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 48(6), pp.847-848.

Frimmel, F.H. and Gremm, T., 1994. The importance of element speciation in water analysis—a plea for further investigations. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 350(1-2), pp.7-13.

Fritsche, J. and Meisel, T., 2004. Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Science of the Total Environment*, 325(1), pp.145-154.

Fuchs, W.A. and Rose, A.W., 1974. The geochemical behavior of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater Complex, Montana. *Economic Geology*, 69(3), pp.332-346.

G

Gagnon, Z.E., Newkirk, C. and Hicks, S., 2006. Impact of platinum group metals on the environment: a toxicological, genotoxic and analytical chemistry study. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41(3), pp.397-414.

Gao, B., Yu, Y., Zhou, H. and Lu, J., 2012. Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China. *Environmental toxicology and chemistry*, 31(6), pp.1231-1238.

Georgieva, M. and Pihlar, B., 1997. Determination of palladium by adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(7), pp.874-880.

GFMS Platinum group metals survey 2018, Thomson Reuters, juin 2017.

Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(6), pp.451-467.

Gohda, S., Ashida, T., Yagi, S., Matsuo, K., Namatame, H. and Taniguchi, M., 2009. Spectroscopic Study on the Reaction of L-Cysteine in Rh (PVP) Nanoparticle Colloidal Solution. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 7, pp.314-318.

Gómez, M.B., Gomez, M.M. and Palacios, M.A., 2000. Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 404(2), pp.285-294.

Gómez, B., Gomez, M., Sanchez, J.L., Fernandez, R. and Palacios, M.A., 2001. Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust. *Science of the Total Environment*, 269(1), pp.131-144.

Gómez, B., Palacios, M.A., Gomez, M., Sanchez, J.L., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A. and Petrucci, F., 2002. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Science of the Total Environment*, 299(1-3), pp.1-19.

Goncalves, A., Domínguez, J.R. and Alvarado, J., 2008. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta*, 75(2), pp.523-527.

Gray, D.J., Noble, R.R.P. and Gill, A., 2011. Field guide for mineral exploration using hydrogeochemical analysis.

Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., Rubio, R. and Rauret, G., 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 321(1), pp.241-255.

H

Hartley, R., 1991. *Chemistry of the platinum group metals*. Elsevier, Amsterdam.

Hattori, K.H. and Cameron, E.M., 2004. Using the high mobility of palladium in surface media in exploration for platinum group element deposits: evidence from the Lac des Iles region, northwestern Ontario. *Economic Geology*, 99(1), pp.157-171.

Haus, N., Zimmermann, S., Wiegand, J. and Sures, B., 2007. Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota. *Chemosphere*, 66(4), pp.619-629.

Heck, R.M. and Farrauto, R.J., 2001. Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 221(1), pp.443-457.

Heck, R.M., Farrauto, R.J. and Gulati, S.T., 2009. *Catalytic air pollution control: commercial technology*. John Wiley & Sons.

Hees, T., Wenclawiak, B., Lustig, S., Schramel, P., Schwarzer, M., Schuster, M., Verstraete, D., Dams, R. and Helmers, E., 1998. Distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in environmental and clinical matrices: composition, analytical techniques and scientific outlook. *Environmental Science and Pollution Research*, 5(2), pp.105-111.

Helmers, E., Mergel, N. and Barchet, R., 1994. Platin in Klärschlammasche und an Gräsern. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, 6(3), pp.130-134.

Helmers, E., 1997. Platinum emission rate of automobiles with catalytic converters. *Environmental Science and Pollution Research*, 4(2), pp.99-103.

Helmers, E. and Mergel, N., 1998. Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 362(6), pp.522-528.

Hermant, M., Basset, D. and Razet, J.C., Arkema France, 1986. Lubricant compositions containing calcium and barium fluorides. U.S. Patent 4,584,116.

Higney, E., Olive, V., MacKenzie, A.B. and Pulford, I.D., 2002. Isotope dilution ICP-MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland. *Applied Geochemistry*, 17(8), pp.1123-1129.

Hill, R.F. and Mayer, W.J., 1977. Radiometric determination of platinum and palladium attrition from automotive catalysts. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 24(6), pp.2549-2554.

Hodge, V.F. and Stallard, M.O., 1986. Platinum and palladium in roadside dust. *Environmental science & technology*, 20(10), pp.1058-1060.

Hooda, P.S., Miller, A. and Edwards, A.C., 2007. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of the Total Environment*, 384(1), pp.384-392.

Hooda, P.S., Miller, A. and Edwards, A.C., 2008. The plant availability of auto-cast platinum group elements. *Environmental geochemistry and health*, 30(2), pp.135-139.

Hoppstock, K., Alt, F., Cammann, K. and Weber, G., 1989. Determination of platinum in biotic and environmental materials Part II: A sensitive voltammetric method. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 335(7), pp.813-816.

Hoppstock, K. and Sures, B., 2004. *Platinum-Group Metals. Elements and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, Second Edition, pp.1047-1086.

Horváth, M., Halász, G., Kucanová, E., Kuciková, B., Fekete, I., Remeteiová, D., Heltai, G. and Flórián, K., 2013. Sequential extraction studies on aquatic sediment and biofilm samples for the assessment of heavy metal mobility. *Microchemical Journal*, 107, pp.121-125.

Hutchinson EJ, Farago ME, Simpson PR. Changes in platinum concentrations in soils and dusts from UK cities. In: Zereini F, Alt F, editors. *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment*. Berlin: Springer-Verlag, 2000. p. 57 –64. Book

Hyde, T.I. and Sankar, G., 2015. Solid State Platinum Speciation from X-ray Absorption Spectroscopic Studies of Fresh and Road Aged Three Way and Diesel Vehicle Emission Control Catalysts. In *Platinum Metals in the Environment* (pp. 289-308). Springer, Berlin, Heidelberg.

I

Iakovidis, A. and Hadjiliadis, N., 1994. Complex compounds of platinum (II) and (IV) with amino acids, peptides and their derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 135, pp.17-63.

Inacker, O., Malessa, R. 1996, Experimental-Studie zum Austrag von Platin aus Automobil-Abgaskatalysatoren (VPT 03). EdelmetallEmissionen, Abschluss-Präsentationen, Hannover, GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH; Projekträger des BMBF für „Umwelt- und Klimaforschung.

Inacker, O. and Malessa, R., 1997. Experimental study on the transfer of platinum from vehicle exhaust catalysts (VPO 03). Noble metal emissions. Neuherberge, GSF–National Research Centre for Environment and Health, pp.48-67.

IRMM, 2011, The PGE certified reference materials, BCR-723, Road dust, issued by Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), European Commission.

J

Jackson, M.T., Sampson, J. and Prichard, H.M., 2007. Platinum and palladium variations through the urban environment: evidence from 11 sample types from Sheffield, UK. *Science of the Total Environment*, 385(1), pp.117-131.

Jackson, M.T., Prichard, H.M. and Sampson, J., 2010. Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom: Assessment of PGE sources and mobility in cities. *Science of the total environment*, 408(6), pp.1276-1285.

Jamal, M.S., Ismail, M., Miah, M.Y., Haque, M.N. and Banik, S.K., 2010. Studies on the Production of Gasoline from Heavy oil (furnace oil) by Thermal Cracking. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 44(4), pp.473-478.

Jarvis, K.E., Gray, A.L. and Houk, R.S., 1991. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Chapman and Hall.

Jarvis, K.E., Parry, S.J. and Piper, J.M., 2001. Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environmental science & technology*, 35(6), pp.1031-1036.

Jones, D.L., 1998. Organic acids in the rhizosphere—a critical review. *Plant and soil*, 205(1), pp.25-44.

Juan, W., ZHU, R.H. and SHI, Y.Z., 2007. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China. *Journal of Environmental Sciences*, 19(1), pp.29-34.

K

Kan, S.F. and Tanner, P.A., 2004. Determination of platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5), pp.639-643.

Kan, S.F. and Tanner, P.A., 2005. Platinum concentrations in ambient aerosol at a coastal site in South China. *Atmospheric Environment*, 39(14), pp.2625-2630.

Kanitsar, K., Koellensperger, G., Hann, S., Limbeck, A., Puxbaum, H. and Stingeder, G., 2003. Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(3), pp.239-246.

Kántor, T., 2001. Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(9), pp.1523-1563.

Kendall, T., Matthey, J. 2006. *Platinum: 2006*. Johnson Matthey.

Kersten, M. and Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18(4-5), pp.121-130.

Kielhorn, A., Maniadakis, N., Aristides, M., Lees, M. and Tilden, D., 2002. PCN4 RETROSPECTIVE COST ANALYSIS OF GEMZARTM IN COMBINATION WITH CISPLATIN IN NON-SMALL CELL LUNG CANCER COMPARED TO OTHER COMBINATION THERAPIES IN GERMANY. *Value in Health*, 5(3), p.195.

Klee, R.J. and Graedel, T.E., 2004. Elemental cycles: a status report on human or natural dominance. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 29, pp.69-107.

Klock, P.R., Czamanske, G.K., Foose, M. and Pesek, J., 1986. Selective chemical dissolution of sulfides: An evaluation of six methods applicable to assaying sulfide-bound nickel. *Chemical geology*, 54(1-2), pp.157-162.

Klueppel, D., Jakubowski, N., Messerschmidt, J., Stuewer, D. and Klockow, D., 1998. Speciation of platinum metabolites in plants by size-exclusion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(4), pp.255-262.

Kohl, H. and Reimer, L., 2008. *Transmission electron microscopy: physics of image formation*. Springer.

Köllensperger, G., Hann, S. and Stingeder, G., 2000. Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: capabilities and limitations of ICP-SFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(12), pp.1553-1557.

Koltsakis, G.C. and Stamatelos, A.M., 1997. Modes of catalytic regeneration in diesel particulate filters. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(10), pp.4155-4165.

König, H.P., Hertel, R.F., Koch, W. and Rosner, G., 1992. Determination of platinum emissions from a three-way catalyst-equipped gasoline engine. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(5), pp.741-745.

Koshcheeva, I.Y., Kubrakova, I.V., Korsakova, N.V. and Tyutyunnik, O.A., 2016. Solubility and migration ability of rhodium in natural conditions: model experimental data. *Geochemistry International*, 54(7), pp.624-632.

Kothny, E.L., 1979. Palladium in plant ash. *Plant and Soil*, 53(4), pp.547-550.

Kovacheva, P. and Djingova, R., 2002. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 464(1), pp.7-13.

Kubrakova, I.V., Fortygin, A.V., Lobov, S.G., Koshcheeva, I.Y., Tyutyunnik, O.A. and Mironenko, M.V., 2011. Migration of platinum, palladium, and gold in the water systems of platinum deposits. *Geochemistry International*, 49(11), p.1072.

Kubrakova, I.V., Tyutyunnik, O.A., Koshcheeva, I.Y., Sadagov, A.Y. and Nabiullina, S.N., 2017. Migration behavior of platinum group elements in natural and technogeneous systems. *Geochemistry International*, 55(1), pp.108-124.

Kümmerer, K., Helmers, E., Hubner, P., Mascart, G., Milandri, M., Reinthaler, F. and Zwakenberg, M., 1999. European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Science of the Total Environment*, 225(1), pp.155-165.

Kump, L.R. and Byrne, R.H., 1989. Palladium chemistry in seawater. *Environmental science & technology*, 23(6), pp.663-665.

L

Labbé, J.F., avec la collaboration de Dupuy, J.J. 2014. Panorama mondial 2012 du marché des platinoïdes. Rapport public. BRGM/RP-63169-FR, 2015 p., 78 fig., 42 tab.

Laschka, D. and Nachtwey, M., 1993. Untersuchungen zum Eintrag von Platin aus Kfz-Katalysatoren in die Umwelt. Report Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institute für Wasserforschung, Munich.

Laschka D, Nachtway M, Waeber M, Dietl C, Peichl L. Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen. In: Zereini F, Alt F, editors. Emissionen von Platinmetallen. Berlin: Springer, 1999. p. 181–189.

Laschka, D. and Nachtwey, M., 2000. Traffic-borne platinum pollution in municipal sewage treatment plants. In *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (pp. 25-32). Springer, Berlin, Heidelberg.

Landner, L. and Reuther, R., 2005. Speciation, mobility and bioavailability of metals in the environment (pp. 139-274). Springer Netherlands.

Le Bras, S., Deniau, H., Bogey, C. and Daviller, G., 2015. Development of compressible large-eddy simulations combining high-order schemes and wall modeling. In *21st AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference* (p. 3135).

Lee, P.K., Baillif, P. and Touray, J.C., 1997. Geochemical behaviour and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, 32(2), pp.142-152.

Leopold, K., Maier, M., Weber, S. and Schuster, M., 2008. Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash. *Environmental Pollution*, 156(2), pp.341-347.

Leśniewska, B.A., Godlewska-Żyłkiewicz, B., Bocca, B., Caimi, S., Caroli, S. and Hulanicki, A., 2004. Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białystok area (Poland): a pilot study. *Science of the Total Environment*, 321(1), pp.93-104.

Leśniewska, B.A., Godlewska-Żyłkiewicz, B., Rusczyńska, A., Bulska, E. and Hulanicki, A., 2006. Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 564(2), pp.236-242.

Ljubomirova, V. and Djingova, R., 2008. Speciation of inorganic platinum–chloride complexes in spiked environmental samples by SPE and ICP–AES. *Analytica chimica acta*, 614(2), pp.119-126.

Lide, D.R., 1995. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC press.

Limbeck, A., Rendl, J. and Puxbaum, H., 2003. ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(2), pp.161-165.

Limbeck, A., Rendl, J., Heimbürger, G., Kranabetter, A. and Puxbaum, H., 2004. Seasonal variation of palladium, elemental carbon and aerosol mass concentrations in airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 38(13), pp.1979-1987.

Limbeck, A., Puls, C. and Handler, M., 2007. Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen Tunnel (Vienna, Austria). *Environmental science & technology*, 41(14), pp.4938-4945.

Linnett, P.J. and Hughes, E.G., 1999. 20 years of medical surveillance on exposure to allergenic and non-allergenic platinum compounds: the importance of chemical speciation. *Occupational and environmental medicine*, 56(3), pp.191-196.

Liu, Y., Liu, M., Cheng, S., 2009. Short-term Changes in the Contents of Platinum Group Elements (s) in Road Dust, *Acta Scientiae Circumstantiae* 29, p. 1864.

Ljubomirova, V., Djingova, R., van Elteren, J.T., Veber, M., Kowalkowski, T. and Buszewski, B., 2008. Investigation of the solubilization of car-emitted Pt, Pd and Rh in street dust and spiked soil samples. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 88(7), pp.499-512.

Lubal., P., Fetsch, D., Šíroký, D., Lubalova, M., Šenkýr, J. and Havel, J., 2000. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. *Talanta*, 51(5), pp.977-991.

Lüdke, C. and Hoffmann, E., 1996. Analysis of particulates in automotive catalyst exhaust by ETV-ICPMS. *Fresenius J Anal Chem*, 355, pp.261-263.

Lustig, S., Zang, S., Michalke, B., Schramel, P. and Beck, W., 1996. Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations. *Science of the Total Environment*, 188(2), pp.195-204.

Lustig, S., Zang, S., Beck, W. and Schramel, P., 1997a. Influence of micro-organisms on the dissolution of metallic platinum emitted by automobile catalytic converters. *Environmental Science and Pollution Research*, 4(3), pp.141-145.

Lustig, S., Zang, S., Michalke, B., Schramel, P. and Beck, W., 1997b. Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interference. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(8), pp.1157-1163.

Lustig, S., Michalke, B., Beck, W. and Schramel, P., 1998a. Platinum speciation with hyphenated techniques: high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis on-line coupled to an inductively coupled plasma-mass spectrometer—application to aqueous extracts from a platinum treated soil. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 360(1), pp.18-25.

Lustig, S., Zang, S., Beck, W. and Schramel, P., 1998b. Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Microchimica Acta*, 129(3), pp.189-194.

Lyubomirova, V., Djingova, R., van Elteren, J.T., Veber, M., Kowalkowski, T. and Buszewski, B., 2008. Investigation of the solubilization of car-emitted Pt, Pd and Rh in street dust and spiked soil samples. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 88(7), pp.499-512.

Lyubomirova, V. and Djingova, R., 2011. Identification of Pt and Pd bound to humic acid species in spiked soils and street dusts by size exclusion chromatography and ICP-MS. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 23(1), pp.38-45.

M

Margui, E., Salvadó, V., Queralt, I. and Hidalgo, M., 2004. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes. *Analytica Chimica Acta*, 524(1), pp.151-159.

Marin, B., Valladon, M., Polve, M. and Monaco, A., 1997. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 342(2-3), pp.91-112.

Mathur, R., Balaram, V., Satyanarayanan, M., Sawant, S.S. and Ramesh, S.L., 2011. Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India. *Environmental Earth Sciences*, 62(5), pp.1085-1098.

McDonald, I., 1998. The Need for a Common Framework for Collection and Interpretation of Data in Platinum Group Element Geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 22(1), pp.85-91.

McLeod, C.W., Routh, M.W. and Tikkanen, M.W., 1992. Introduction of solids into plasmas. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, Second edition, VCH Publishers, New York, pp.721-780.

McVicker, G.B., Garten, R.L. and Baker, R.T.K., 1978. Surface area stabilization of IrAl₂O₃ catalysts by CaO, SrO, and BaO under oxygen atmospheres: Implications on the mechanism of catalyst sintering and redispersion. *Journal of Catalysis*, 54(2), pp.129-142.

Melber, C., Keller, D., Mangelsdorf, I., 2002. Environmental Health Criteria 226-Palladium. World Health Organization, Geneva.

Menzel, C.M., Berner, Z. and Stüben, D., 2001. Coupling Size-Exclusion Chromatography and ICP-MS to Investigate the Speciation of Platinum-Group Elements in Environmental Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2-3), pp.239-251.

Mercier, G., Duchesne, J. and Blackburn, D., 2002. Mineral processing technology followed by chemical leaching to remove mobile metals from contaminated soils. *Water Air Soil Pollut*, 135, pp.105-130.

Merget, R. and Rosner, G., 2001. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 270(1), pp.165-173.

Messerschmidt, J., Alt, F. and Tölg, G., 1994. Platinum species analysis in plant material by gel permeation chromatography. *Analytica chimica acta*, 291(1-2), pp.161-167.

Messerschmidt, J., Von Bohlen, A., Alt, F. and Klockenkämper, R., 2000. Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *Analyst*, 125(3), pp.397-399.

Michalke, B., Lustig, S. and Schramel, P., 1997. Analysis for the stability of platinum-containing species in soil samples using capillary electrophoresis interfaced on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Electrophoresis*, 18(2), pp.196-201.

Mihaljevič, M., Galušková, I., Strnad, L. and Majer, V., 2013. Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, pp.212-217.

Moldovan, M., Gomez, M.M. and Palacios, M.A., 1999. Determination of platinum, rhodium and palladium in exhaust fumes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(8), pp.1163-1169.

Moldovan, M., Rauch, S., Gómez, M., Palacios, M.A. and Morrison, G.M., 2001. Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Research*, 35(17), pp.4175-4183.

Moldovan, M., Palacios, M.A., Gomez, M.M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F. and Bocca, B., 2002. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of the Total Environment*, 296(1), pp.199-208.

Moldovan, M., Gómez-Gómez, M.M. and Palacios-Corvillo, M.A., 2006. Release of particulate and acid soluble palladium from catalytic converters into the environment. In *Palladium emissions in the environment* (pp. 25-38). Springer, Berlin, Heidelberg.

Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Bénech, B. and Donard, O.F., 2007. Platinum, palladium, and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environmental science & technology*, 41(1), pp.66-73.

Morcelli, C.P.R., Figueiredo, A.M.G., Sarkis, J.E.S., Enzweiler, J., Kakazu, M. and Sigolo, J.B., 2005. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from Sao Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*, 345(1-3), pp.81-91.

Morrison, G.M., Revitt, D.M., Ellis, J.B., Svensson, G. and Balmer, P., 1988. Transport mechanisms and processes for metal species in a gullypot system. *Water Research*, 22(11), pp.1417-1427.

Morton, O., Puchelt, H., Hernández, E. and Lounejeva, E., 2001. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(3), pp.223-227.

Mossop, K.F. and Davidson, C.M., 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478(1), pp.111-118.

Motelica-Heino, M., Rauch, S., Morrison, G.M. and Donard, O.F., 2001. Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 436(2), pp.233-244.

Mountain, B.W. and Wood, S.A., 1988. Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions; a thermodynamic approach. *Economic Geology*, 83(3), pp.492-510.

Mukai, K., Mason, K.O., Howell, S.B., Allington-Smith, J., Callanan, P.J., Charles, P.A., Hassall, B.J.M., Machin, G., Naylor, T., Smale, A.P. and van Paradijs, J., 1990. Spectroscopy of faint, high latitude cataclysmic variable candidates. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 245, pp.385-391.

Müller, M. and Heumann, K.G., 2000. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 368(1), pp.109-115.

N

Nachtigall, D., Kock, H., Artelt, S., Levsen, K., Wünsch, G., Rühle, T. and Schlögl, R., 1996. Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 354(5-6), pp.742-746.

Narwal, R.P., Singh, B.R. and Salbu, B., 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 30(7-8), pp.1209-1230.

Niskavaara, H., Kontas, E. and Reimann, C., 2004. Regional distribution and sources of Au, Pd and Pt in moss and O-, B- and C-horizon podzol samples in the European Arctic. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4(2), pp.143-159.

Nordén, M. and Dabek-Zlotorzynska, E., 1996. Study of metal—fulvic acid interactions by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 739(1-2), pp.421-429.

Normand, C. and Wood, S.A., 2005. Effect of the trihydroxamate siderophores desferrioxamine-B and ferrichrome on the mobility of Pd, Pt, Rh and Ir. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 69, p.A329.

O

Okorie, I.A., Enwistle, J. and Dean, J.R., 2015. Platinum group elements in urban road dust. *Current Science*, 109(5), pp.938-942.

Ozawa, M., Kimura, M. and Isogai, A., 1990. Thermal stability and characterization of γ -Al₂O₃ modified with rare earths. *Journal of the Less Common Metals*, 162(2), pp.297-308.

P

Palacios, Á.A., Gomez, M.M., Moldovan, M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Laserna, J., Lucena, P., Caroli, S. and Alimonti, A., 2000a. Platinum-group elements:

quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Science of the Total Environment*, 257(1), pp.1-15.

Palacios, M.A., Gómez, M., Moldovan, M. and Gómez, B., 2000b. Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchemical Journal.*, 67(1), pp.105-113.

Pallas, J.E. and Jones, J.B., 1978. Platinum uptake by horticultural crops. *Plant and Soil*, 50(1), pp.207-212.

Pan, S., Zhang, G., Sun, Y. and Chakraborty, P., 2009. Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of the Total Environment*, 407(14), pp.4248-4252.

Pan, S., Sun, Y., Zhang, G. and Chakraborty, P., 2013. Spatial distributions and characteristics of platinum group elements (PGEs) in urban dusts from China and India. *Journal of Geochemical Exploration*, 128, pp.153-157.

Papp, C.S., Filipek, L.H. and Smith, K.S., 1991. Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. *Applied Geochemistry*, 6(3), pp.349-353.

Pascal, P., Pacault, A. and Pannetier, G. eds., 1964. *Nouveau traité de chimie minérale* (Vol. 20, No. 3). Masson.

Pearson RG. The chemistry of cations and anions. *Survey Prog. Chem.* 1969;5:1-52.

Percot, S., 2012. Contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versant urbain: Cas du Pin Sec à Nantes (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Nantes (ECN)).

Petrucci, F., Bocca, B., Alimonti, A. and Caroli, S., 2000. Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome Presented at the 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Lauderdale, FL, USA, January 10–15, 2000. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(5), pp.525-528.

Philippeit, G. and Angerer, J., 2001. Determination of palladium in human urine by high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection after ultraviolet photolysis and selective solid-phase extraction. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 760(2), pp.237-245.

Platinum, W.H.O., 1991. Environmental health criteria 125. International Program on Chemical Safety.

Plimer, I.R. and Williams, P.A., 1988. New mechanisms for the mobilization of the platinum-group elements in the supergene zone. In *Geo-Platinum 87* (pp. 83-92). Springer, Dordrecht.

Pogrebnyak, Y.F., Kondratenko, L.A. and Tat'yankina, E.M., 1986. Forms of platinum and palladium migration in water of dispersion trains. In Dokl.(Earth Sci. Sect.) (Vol. 279, pp. 203-205).

Poirier, A. and Gariépy, C., 2005. Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget. *Environmental science & technology*, 39(12), pp.4431-4434.

Prichard, H.M., Jackson, M.T. and Sampson, J., 2008. Dispersal and accumulation of Pt, Pd and Rh derived from a roundabout in Sheffield (UK): from stream to tidal estuary. *Science of the total environment*, 401(1), pp.90-99.

Prichard, H.M., Sampson, J. and Jackson, M., 2009. A further discussion of the factors controlling the distribution of Pt, Pd, Rh and Au in road dust, gullies, road sweeper and gully flusher sediment in the city of Sheffield, UK. *Science of the total environment*, 407(5), pp.1715-1725.

Pueyo, M., G. Rauret, D. Lück, Markku Yli-Halla, H. Muntau, Ph Quevauviller, and J. F. López-Sánchez. "Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure." *Journal of Environmental Monitoring* 3, no. 2 (2001): 243-250.

Puls, C., Limbeck, A. and Hann, S., 2012. Bioaccessibility of palladium and platinum in urban aerosol particulates. *Atmospheric environment*, 55, pp.213-219.

Q

Qi, L., Zhou, M.F., Zhao, Z., Hu, J. and Huang, Y., 2011. The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: a case study in the Pearl River Delta region, South China. *Environmental Earth Sciences*, 64(6), pp.1683-1692.

Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D. and Griepink, B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 349(12), pp.808-814.

R

Rao, C.R.M. and Reddi, G.S., 2000. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(9), pp.565-586.

Rauch, S. and Morrison, G.M., 1999. Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. *Science of the total environment*, 235(1), pp.261-268.

Rauch, S., Motelica-Heino, M., Morrison, G.M. and Donard, O.F., 2000. Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(4), pp.329-334.

Rauch, S., Lu, M. and Morrison, G.M., 2001. Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles. *Environmental science & technology*, 35(3), pp.595-599.

Rauch, S., Morrison, G.M. and Moldovan, M., 2002. Scanning Laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles. *Science of the total environment*, 286(1-3), pp.243-251.

Rauch, S., Hemond, H. F., 2003. Sediment-based Evidence of Platinum Concentration Changes in an Urban Lake near Boston, Massachusetts, *Environmental Science & Technology* 37, p. 3283.

Rauch, S., Hemond, H. F., Peucker-ehrenbrink, B., 2004. Recent Changes in Platinum Group Element Concentrations and Osmium Isotopic Composition in Sediments from an Urban Lake, *Environmental Science & Technology* 38, p. 396.

Rauch, S., Hemond, H. F., Barbante, C., Owari, M., Morrison, G. M., Peucker-ehrenbrink, B., Wass, U., 2005. Importance of Automobile Exhaust Catalyst Emissions for the Deposition of Platinum, Palladium, and Rhodium in the Northern Hemisphere, *Environmental Science & Technology* 39, p. 8156.

Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Ramos, R. and Hemond, H.F., 2006. Platinum group elements in airborne particles in Mexico City. *Environmental science & technology*, 40(24), pp.7554-7560.

Rauch, S. and Morrison, G.M., 2008. Environmental relevance of the platinum-group elements. *Elements*, 4(4), pp.259-263.

Rauch, S. and Fatoki, O.S., 2013. Anthropogenic platinum enrichment in the vicinity of mines in the Bushveld Igneous Complex, South Africa. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1), p.1395.

Rauch, S. and Fatoki, O.S., 2015. Impact of platinum group element emissions from mining and production activities. In *Platinum Metals in the Environment* (pp. 19-29). Springer, Berlin, Heidelberg.

Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), pp.449-455.

Rauret, G., J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph Quevauviller. "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials." *Journal of Environmental Monitoring* 1, no. 1 (1999): 57-61.

Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J. and Yli-Halla, M., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(3), pp.228-233.

Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Luck, D., Yli-Halla, M., Muntau, H. and Quevauviller, P., 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure-BCR 701. Bruxelles: BCR Information European Commission. BCR Information. Reference Materials Report EUR, 19775.

Ravindra, K., Bencs, L. and Van Grieken, R., 2004. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of the Total Environment*, 318(1), pp.1-43.

Reşitoğlu, İ.A., Altinişik, K. and Keskin, A., 2015. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), pp.15-27.

Riedel de Haen, Product Specification, Platinum Black, 1995.

Riga-Karandinos, A.N. and Saitanis, C., 2005. Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece. *Chemosphere*, 59(8), pp.1125-1136.

Riga-Karandinos, A.N., Saitanis, C.J. and Arapis, G., 2006. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece. *Water, air, and soil pollution*, 172(1-4), p.3.

Rosner, G. and Merget, R., 2000. Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalysts. In *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (pp. 267-281). Springer Berlin Heidelberg.

S

Sager, M., Chon, H.T. and Marton, L., 2015. Spatial variation of contaminant elements of roadside dust samples from Budapest (Hungary) and Seoul (Republic of Korea), including Pt, Pd and Ir. *Environmental geochemistry and health*, 37(1), pp.181-193.

Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M. and Ure, A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), pp.317-327.

Santucci, D., Corazzi, G., Francia, N., Antonelli, A., Aloe, L. and Alleva, E., 2000. Neurobehavioural effects of hypergravity conditions in the adult mouse. *Neuroreport*, 11(15), pp.3353-3356.

Sassi, A., Rohart, E. and Belot, G., 2011. Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne-Moteurs à allumage commandé. *Techniques de l'Ingénieur*.

Schäfer, J. and Puchelt, H., 1998. Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1), pp.307-314.

Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J.D. and Stüben, D., 1998. Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of the Total Environment*, 215(1), pp.59-67.

Schäfer, J., Eckhardt, J.D., Berner, Z.A. and Stüben, D., 1999. Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environmental Science & Technology*, 33(18), pp.3166-3170.

Schierl, R. and Fruhmann, G., 1996. Airborne platinum concentrations in Munich city buses. *Science of the total environment*, 182(1-3), pp.21-23.

Schierl, R., 2000. Environmental monitoring of platinum in air and urine. *Microchemical journal*, 67(1-3), pp.245-248.

Schierl, R. and Ochmann, U., 2015. Occupational health aspects of platinum. In *Platinum Metals in the Environment* (pp. 463-476). Springer, Berlin, Heidelberg.

Schlögl, R., Indlekofer, G. and Oelhafen, P., 1987. Microparticle emission from combustion engines with exhaust gas purification-X-ray photoelectron spectroscopy in environmental analysis. *Angew Chem*, 99, pp.312-322.

Schramel, P. and Lustig, S., 1997. Immissions-Situation für Platin (Vorkommen von Platin in Luft, Boden, Wasser, Futtermittel, Lebensmittel). Abschlußpräsentation Forschungsverbund Edelmetallemissionen BMBF, GSF München.

Schramel, P., Zischka, M., Muntau, H., Stojanik, B., Dams, R., Gómez, M.G. and Quevauviller, P., 2000. Collaborative evaluation of the analytical state-of-the-art of platinum, palladium and rhodium determinations in road dust. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(5), pp.443-446.

Schuster, M., Schwarzer, M. and Risse, G., 1999. Bestimmung von Palladium in Umweltkompartimenten. In *Emissionen von Platinmetallen* (pp. 55-66). Springer, Berlin, Heidelberg.

Schuster, M., Schwarzer, M. and Risse, G., 2000. Determination of palladium in environmental samples. In *Anthropogenic platinum-group element emissions* (pp. 173-182). Springer, Berlin, Heidelberg.

Šebek, O., Mihaljevič, M., Strnad, L., Ettler, V., Ježek, J., Štědrý, R., Drahot, P., Ackerman, L. and Adamec, V., 2011. Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of hazardous materials*, 198, pp.331-339.

Selby, T.W., Bosch, R.J. and Fee, D.C., 2005. Phosphorus additive chemistry and its effects on the phosphorus volatility of engine oils. *Journal of ASTM International*, 2(9), pp.1-16.

Sen, I.S. and Peucker-Ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic disturbance of element cycles at the earth's surface. *Environmental science & technology*, 46(16), pp.8601-8609.

Shelef, M., Otto, K. and Otto, N.C., 1979. Poisoning of automotive catalysts. In *Advances in catalysis* (Vol. 27, pp. 311-365). Academic Press.

Shinjoh, H., Hatanaka, M., Nagai, Y., Tanabe, T., Takahashi, N., Yoshida, T. and Miyake, Y., 2009. Suppression of noble metal sintering based on the support anchoring effect and its application in automotive three-way catalysis. *Topics in Catalysis*, 52(13-20), p.1967.

Shuman, L.M., 1983. Sodium Hypochlorite Methods for Extracting Microelements Associated with Soil Organic Matter 1. *Soil Science Society of America Journal*, 47(4), pp.656-660.

Singer, C., Zimmermann, S. and Sures, B., 2005. Induction of heat shock proteins (hsp70) in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) following exposure to platinum group metals (platinum, palladium and rhodium): comparison with lead and cadmium exposures. *Aquatic toxicology*, 75(1), pp.65-75.

Soyol-Erdene, T.O. and Huh, Y., 2012. Dissolved platinum in major rivers of East Asia: implications for the oceanic budget. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(6).

Spada, N., Bozlaker, A. and Chellam, S., 2012. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma–mass spectrometry: evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. *Analytica chimica acta*, 735, pp.1-8.

Spence, J.C., 2013. *High-resolution electron microscopy*. OUP Oxford.

Stenbom, B., Smedler, G., Nilsson, P.H., Lundgren, S. and Wirmark, G., 1990. Thermal Deactivation of a Three-Way Catalyst: Changes of Structural and Performance Properties (No. 900273). SAE Technical Paper.

Stenbom, B., 1994. Microstructural changes in deactivated noble metal catalysts. Chalmers University of Technology.

Stephens, S.R., Alloway, B.J., Parker, A., Carter, J.E. and Hodson, M.E., 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114(3), pp.407-413.

Strobel, B.W., 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review. *Geoderma*, 99(3-4), pp.169-198.

Suchá, V., Mihaljevič, M., Ettler, V. and Strnad, L., 2016. The pH-dependent release of platinum group elements (PGEs) from gasoline and diesel fuel catalysts: Implication for weathering in soils. *Journal of environmental management*, 171, pp.52-59.

Sures, B., Zimmermann, S., Messerschmidt, J., Von Bohlen, A. and Alt, F., 2001. First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. *Environmental Pollution*, 113(3), pp.341-345.

Sutherland, R.A., Pearson, D.G. and Ottley, C.J., 2007. Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii. *Applied Geochemistry*, 22(7), pp.1485-1501.

Sutherland, R.A., Pearson, D.G. and Ottley, C.J., 2008. Grain size partitioning of platinum-group elements in road-deposited sediments: Implications for anthropogenic flux estimates from autocatalysts. *Environmental Pollution*, 151(3), pp.503-515.

Svete, P., Milačič, R. and Pihlar, B., 2001. Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(6), pp.586-590.

T

Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), pp.844-851.

Tilch, J., Schuster, M. and Schwarzer, M., 2000. Determination of palladium in airborne particulate matter in a German city. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 367(5), pp.450-453.

Tso, T.C., Sorokin, T.P. and Engelhaupt, M.E. 1973. Effects of some rare elements on nicotine content of the tobacco plant. *Plant Physiol.*, 51, 805-806.

Tsogas, G.Z., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G., Aloupi, M. and Angelidis, M.O., 2009. Survey of the distribution and time-dependent increase of platinum-group element accumulation along urban roads in Ioannina (NW Greece). *Water, air, and soil pollution*, 201(1-4), pp.265-281.

Tsukada, C., Ogawa, S., Niwa, H., Yagi, S., Nomoto, T., Kutluk, G., Namatame, H. and Taniguchi, M., 2011. Adsorption Reaction of Amino Acid Molecule on Pd Thin Layer Surface Constructed by Nano-dots under Water Environment. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 9, pp.289-292.

Tuit, C.B., Ravizza, G.E. and Bothner, M.H., 2000. Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environmental science & technology*, 34(6), pp.927-932.

U

Uheida, A., Iglesias, M., Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V., Zhang, Y. and Muhammed, M., 2006. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 301(2), pp.402-408.

UNEP/WHO. GEMS/AIR Methodology Reviews, Vol. 1: Quality Assurance in Urban Air Quality Monitoring, WHO/EOS/94.1, UNEP/GEMS/94.A:2. United Nations Environment Programme, Nairobi; 1997.

Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H. and Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques

undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International journal of environmental analytical chemistry*, 51(1-4), pp.135-151.

Ure, A.M., Davidson, C.M. and Thomas, R.P., 1995. 20. Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 17, pp.505-523.

V

Veltz, I., Arzac, F., Bouillot, J., Collery, P., Habets, F., Lechenault, H., Paicheler, J.C. and Vernet, G., 1994. Ecotoxicological study of platinum using an experimental food chain. Preliminary results. *Metal ions in biology and medicine*, pp.241-245.

Veltz, I., Arzac, F., Biagianti-Risbourg, S., Habets, F., Lechenault, H. and Vernet, G., 1996. Effects of platinum (Pt 4+) on *Lumbriculus variegatus* Müller (Annelida, Oligochaetae): Acute toxicity and bioaccumulation. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 31(1), pp.63-67.

Van Middlesworth, J.M. and Wood, S.A., 1999. The stability of palladium (II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: an experimental solubility study at 25–85 C and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12), pp.1751-1765.

Von Zelewsky, A., 1996. Chiral Complexes of Platinum Metals. *Platinum Metals Review*, 40(3), pp.102-109.

Varrica, D., Dongarra, G., Sabatino, G. and Monna, F., 2003. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. *Environmental Geology*, 44(2), pp.222-230.

W

Wali, A., Colinet, G. and Ksibi, M., 2014. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction in soils contaminated by phosphogypsum in Sfax, Tunisia. *Environmental Research, Engineering & Management*, 4(70), pp.14-26.

Wang, Y. and Li, X., 2012. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. *Procedia Engineering*, 45, pp.1004-1009.

Wasay, S.A., Barrington, S.F. and Tokunaga, S., 1998. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environmental Technology*, 19(4), pp.369-379.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232.

Wei, C. and Morrison, G.M., 1994a. Platinum in road dusts and urban river sediments. *Science of the total environment*, 146, pp.169-174.

Wei, C. and Morrison, G.M., 1994b. Platinum analysis and speciation in urban gullypots. *Analytica chimica acta*, 284(3), pp.587-592.

Whiteley, J.D. and Murray, F., 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Science of the Total Environment*, 317(1), pp.121-135.

Whiteley, J.D., 2004. Autocatalyst-derived platinum group elements in the roadside environment-occurrence, mobility and fate (Doctoral dissertation, Murdoch University).

Whiteley, J.D. and Murray, F., 2005. Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff. *Science of the Total Environment*, 341(1), pp.199-209.

Wichmann, H., Anquandah, G.A., Schmidt, C., Zachmann, D. and Bahadir, M.A., 2007. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of the Total Environment*, 388(1), pp.121-127.

Wichmann, H. and Bahadir, M., 2015. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust during the period of vehicular exhaust catalysts introduction. In *Platinum metals in the environment* (pp. 153-161). Springer, Berlin, Heidelberg.

Williams, D.B. and Carter, C.B., 2009. Inelastic Scattering and Beam Damage. In *Transmission electron microscopy* (pp. 53-71). Springer, Boston, MA.

Wiseman, C.L. and Zereini, F., 2009. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: a review of recent evidence. *Science of the total environment*, 407(8), pp.2493-2500.

Wood, S.A., Mountain, B.W. and Fenlon, B.J., 1989. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions; reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing. *Economic Geology*, 84(7), pp.2020-2028.

Wood, S.A. and Vlassopoulos, D., 1990. The dispersion of Pt, Pd and Au in surficial media about two PGE-Cu-Ni prospects in Quebec. *The Canadian Mineralogist*, 28(3), pp.649-663.

Wood, S.A., 1991. Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt²⁺ and Pd²⁺ at 25 C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), pp.1759-1767.

Wood, S.A., Tait, C.D., Vlassopoulos, D. and Janecky, D.R., 1994. Solubility and spectroscopic studies of the interaction of palladium with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2), pp.625-637.

Wood, S.A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 11(1-3), pp.1-31.

World Health Organization, 1991. Protein Quality Evaluation: Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation, Bethesda, Md., USA 4-8 December 1989 (No. 51). Food & Agriculture Org..

Y

Yang, Z., Chen, X., Niu, G., Liu, Y., Bian, M. and He, A.D., 2001. Comparison of effect of La-modification on the thermostabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(3), pp.185-194.

Yang, Y., Li, X., Li, Y.L., Tan, M., Lu, W., Zhang, G. and Li, Y., 2008. Platinum concentrations in urban airborne particles from Shanghai, China. *Global Nest Journal.*, 10(2), pp.169-173.

Yuan, C.G., Shi, J.B., He, B., Liu, J.F., Liang, L.N. and Jiang, G.B., 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International.*, 30(6), pp.769-783.

Z

Zereini, F., Skerstupp, B., Alt, F., Helmers, E. and Urban, H., 1997. Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Science of the Total Environment*, 206(2-3), pp.137-146.

Zereini, F., Dirksen, F., Skerstupp, B. and Urban, H., 1998. Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): automotive catalysts versus PGE-processing industries. *Environmental Science and Pollution Research*, 5(4), pp.223-230.

Zereini, F., Skerstupp, B., Rankenburg, K., Dirksen, F., Beyer, J.M., Claus, T. and Urban, H., 2000. Anthropogenic emission of platinum-group elements (Pt, Pd and Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behaviour in soils. In *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions* (pp. 73-83). Springer Berlin Heidelberg.

Zereini, F., Wiseman, C., Alt, F., Messerschmidt, J., Müller, J., Urban, H., 2001. Platinum and Rhodium Concentrations in Airborne Particulate Matter in Germany from 1988 to 1998, *Environmental Science & Technology* 35, p. 1996-2000.

Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Von Bohlen, A., Liebl, K. and Püttmann, W., 2004. Concentration and distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental science & technology*, 38(6), pp.1686-1692.

Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Wiseman, C., Feldmann, I., Von Bohlen, A., Müller, J., Liebl, K. and Püttmann, W., 2005. Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental science & technology*, 39(9), pp.2983-2989.

Zereini, F., Wiseman, C. and Püttmann, W., 2007. Changes in palladium, platinum, and rhodium concentrations, and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004. *Environmental science & technology*, 41(2), pp.451-456.

Zereini, F., Alsenz, H., Wiseman, C.L., Püttmann, W., Reimer, E., Schleyer, R., Bieber, E. and Wallasch, M., 2012. Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: concentrations and spatial patterns of distribution. *Science of the Total Environment*, 416, pp.261-268.

Zereini, F. and Wiseman, C.L. eds., 2015. *Platinum metals in the environment*. Springer.

Zereini, F., Wiseman, C.L., Vang, M., Albers, P., Schneider, W., Schindl, R. and Leopold, K., 2016. Geochemical behaviour of palladium in soils and Pd/PdO model substances in the presence of the organic complexing agents L-methionine and citric acid. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(1), pp.22-31.

Zhizhong, C., Xuejing, X., Hanjiang, P. and Rong, Y., 2014. Elemental concentrations of stream sediments in southern China. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(2), pp.211-223.

Zhong, L.F., Yan, W., Li, J., Tu, X.L., Liu, B.M. and Xia, Z., 2012. Pt and Pd in sediments from the Pearl River Estuary, South China: background levels, distribution, and source. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4), pp.1305-1314.

Zimmermann, S., Alt, F., Messerschmidt, J., von Bohlen, A., Taraschewski, H. and Sures, B., 2002. Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust. *Environmental toxicology and chemistry*, 21(12), pp.2713-2718.

Zimmermann, S. and Sures, B., 2004. Significance of platinum group metals emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 11(3), p.194.

Zimmermann, S., Messerschmidt, J., von Bohlen, A., Sures, B., 2005. Uptake and Bioaccumulation of Platinum Group Metals (Pd, Pt, Rh) from Automobile Catalytic Converter Materials by the Zebra Mussel (*Dreissena Polymorpha*), *Environmental Research* 98, p. 203.

Zimmermann, S. and Sures, B., 2006. Uptake of palladium by the fauna. In *Palladium Emissions in the Environment* (pp. 501-511). Springer, Berlin, Heidelberg.

Sites web

Schauer, James J. , Shafer, M. M. , Toner, Brandy M., 2013. Final Report: Platinum-Containing Nanomaterials: Sources, Speciation, and Toxicity in the Environment, University of Wisconsin - Madison, University of Minnesota - Twin Cities.

Site:https://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.highlight/abstract/8978/report/F

Titre : Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain

Mots clés : éléments du groupe du platine (EGP), convertisseurs catalytiques, contaminants émergents ; mobilité ; spéciation ; microscopie électronique à balayage (MEB)

Résumé : Le platine (Pt), le palladium (Pd) et le rhodium (Rh), font partie des Eléments du Groupe du Platine (EGP), utilisés dans les catalyseurs automobiles. En raison de leur émission dans l'environnement, ces éléments peuvent aujourd'hui être considérés comme des contaminants émergents et traceurs de la contamination automobile. Cette étude porte sur la dispersion des EGP depuis leur source (monolithes et émission à l'échappement) jusqu'au champ proche (atmosphère, poussières de chaussées, eaux de ruissellement, sédiment, sol de bord de route). Leur mobilité à partir de monolithes a été étudiée en présence d'eau de ruissellement et de molécules organiques.

Leur spéciation a été évaluée dans les poussières de chaussées et les sédiments. Les teneurs en EGP dans les monolithes étudiés montrent le remplacement de Pt par Pd dans les catalyseurs récents. L'abondance relative des EGP dans les échantillons environnementaux est $Pd > Pt > Rh$. Les expérimentations de mobilisation montrent que la mobilisation des EGP est plus significative au contact des molécules organiques, est dépendante du pH de la solution et augmente avec l'âge du monolithe. Rh est l'élément le plus mobilisable dans les monolithes. La spéciation montre que les EGP sont peu mobiles. Dans la part mobilisable, ils sont majoritairement liés à la fraction dite organique.

Title: Distribution of platinum group elements in urban and peri-urban environment

Keywords: platinum group elements (PGEs); urban environment; automotive catalytic converters; emerging contaminants; mobilization; speciation; SEM-EDX observations

Abstract: Platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) (platinum-group elements; PGEs), are used in automotive catalytic converters to remove harmful emissions from exhaust gas. Nevertheless, nowadays, the PGEs are emerging as new environmental emission contaminants due to their increasing use. The goal of this research is to study the distribution of PGEs from the source (i.e. automotive catalytic converters and exhaust gas) to the environmental samples (i.e. atmospheric particles, road dust, storm water, pond sediments, and road-side soil). The mobility of PGEs from the converters in contact with runoff water and natural complexing agents were studied. Also, the speciation of PGEs was investigated in road dust and pond sediments.

Comparison of PGE contents in different catalysts confirms the replacement of Pt by Pd in more recent converters. Besides, the relative abundance of PGEs in environmental samples shows higher concentration of Pd compared to Pt and Rh (i.e. $Pd > Pt > Rh$). The results of testing PGEs mobilization in catalytic converters demonstrate more significant mobilization by organic molecules as compared to runoff water. Our results also show the dependency of PGEs mobilization on pH and on catalyst age. Among the PGEs, Rh was the most mobilized element in catalytic converters. More importantly, the speciation test shows that while PGEs are low mobile elements, in the mobilizable fraction, PGEs are in the organic fraction.

