

Evaluation des retombées atmosphériques métalliques et du mercure sur le bassin de la Seine.

J.L. Colin¹, R. Losno¹, E. Bon Nguyen¹, S. Triquet¹

¹ *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris XII Val-de-Marne, 61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex*

1. Introduction	1
2. Matériel et méthodes	1
2.1. Sites	1
2.2. Prélèvements atmosphériques	2
2.2.1 Métaux.....	2
2.2.2 Mercure	3
3. Résultats et discussion.....	3
3.1. Validation	3
3.2. Métaux.....	4
3.3. Mercure	5
4. Bibliographie.....	6

1. Introduction

La mesure des flux atmosphériques en métaux lourds et en mercure représente un objectif important en terme de pollution de l'air avec des conséquences potentielles sur les charges critiques que peuvent supporter les sols ou les plans d'eau de même que sur la santé publique en raison des phénomènes de bio accumulation. De plus, les émetteurs de métaux lourds étant essentiellement des activités anthropiques polluantes, la mesure des variations de leur teneur et de leur flux de dépôt atmosphérique est un indicateur de leur dispersion. Il apparaît par conséquent essentiel de pouvoir disposer de mesures en continu de ces flux de retombées atmosphériques métalliques à l'échelle du bassin de la Seine de façon à pouvoir en contrôler l'évolution à court et moyen terme.

L'étude quantitative des flux de déposition d'éléments inorganique et de mercure en région Ile de France que nous avons menée en 2003 a mis en évidence une variation similaire des flux sur l'ensemble des sites de la région parisienne, indiquant ainsi l'influence des mêmes masses d'air sur la région (Azimi et al. 2004). Dans le cadre d'une spatialisation plus large, sur l'ensemble du bassin de Seine, le site de Créteil pourrait être retenu comme représentatif du dépôt atmosphérique en milieu urbain. Par comparaison, le site de Vouzon s'avère caractéristique du milieu rural. Nous présentons donc ici les résultats concernant ces deux stations.

Notre action sur le site de Versailles sur l'évaluation des bilans de mercure à la parcelle a également été poursuivie (projet coordonné par Ph. Cambier). Les résultats détaillés de ces mesures sont présentés dans le rapport ce rapportant à cette action.

2. Matériel et méthodes

2.1. Sites

Deux sites ont été retenus pour décrire les flux de dépôt à l'échelle du bassin de Seine : celui de Créteil pour les zones fortement urbanisées et celui de Vouzon pour les zones rurales. Le site de Créteil est représentatif à lui seul de l'ensemble des sites de la région parisienne que nous avons

précédemment étudiés (Azimi et al. 2004). Le site de Vouzon est représentatif quant à lui d'un milieu non perturbé. Il est situé à 50 km au sud d'Orléans dans la forêt domaniale de Lamotte Beuvron (47°39'N, 02°06'E). L'agglomération la plus proche (Vouzon, 1180 habitants) est localisée à 4 km de la station, la première habitation étant à plus de 1,5 km. Les grandes voies de circulation sont situées à 6 km pour l'autoroute A71 et 4 km pour la RN20. Les agglomérations possédant des activités industrielles notables (installations classées répertoriées par la DRIRE) sont situées à distance. Les installations les plus proches sont à Nouan le Fuzelier pour la fabrication de batteries (fermeture en 2001 et incinérateur fermé) et à Vernon en Sologne où l'incinérateur est encore en activité.

2.2. Prélèvements atmosphériques

Le dispositif retenu pour la collecte du dépôt total (dépôt sec et humide), a été précédemment décrit. Il est constitué d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique auquel est vissé un capillaire et un flacon récepteur de 500 mL. L'usage du capillaire permet de se prémunir de la perte en éléments volatils.



Figure 1 : préleveur métaux traces et mercure

La figure 1 permet de comprendre le schéma de montage du dispositif. Usinés par la société des Plastiques Nobles, l'entonnoir et le capillaire sont en Téflon, tout comme le flacon. Pour limiter la prolifération d'algues dans le flacon, le collecteur est disposé à l'abri de la lumière dans un tube PVC. Une couronne anti-oiseaux, composée de pics en PVC, vient chapoter le statif du collecteur. Le dépôt préalable de 60 ml d'une solution acidifiée dans le flacon de collecte immerge le bout du capillaire et prévient ainsi tout risque d'évaporation de l'échantillon.

Deux dispositifs distincts sont mis en place pour les métaux et le mercure.

2.2.1 Métaux

Tout équipement utilisé pour la collecte du dépôt doit avoir obligatoirement subi au préalable un lavage acide en salle blanche. Le protocole d'échantillonnage se compose des trois étapes suivantes :

- la préparation du système de prélèvement en salle blanche comprenant le collecteur, un flacon de 500 mL pour recueillir le dépôt et un flacon de 60 ml pour rincer l'entonnoir contenant chacun 60 mL d'une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur[®] de Merck).
- L'installation, chaque semaine, du nouveau collecteur sur le site d'étude en remplacement du précédent qui aura été rincé par l'eau acidifiée avant enlèvement.
- La filtration de l'échantillon après retour au laboratoire avant analyse.

Les métaux traces contenus dans la phase soluble de l'échantillon sont dosés par ICP AES (Desboeufs et al., 2003). Des blancs de terrain et de laboratoire sont systématiquement réalisés. La fraction insoluble est récupérée par filtration de l'échantillon sur une membrane Nucléopore de porosité 0.45 μm . Cette membrane filtrante a été au préalable lavée à l'eau acidifiée puis rincée à l'eau milliQ. Après utilisation elle est séchée sous hotte à flux laminaire puis stockée dans un pilulier avant analyse par SFX. Des blancs de filtration sont également régulièrement réalisés.

2.2.2 Mercure

Le dispositif retenu est identique à celui décrit pour la collecte des métaux, à la différence que l'acide nitrique est remplacé par l'acide chlorhydrique. Par ailleurs dans le cas du mercure, pour limiter au maximum les contaminations, l'étape de filtration post-collecte est à éviter. C'est pourquoi, afin de limiter la présence d'insectes et de débris végétaux dans l'échantillon, un micro tamis en Téflon est disposé au fond du collecteur.

De même que précédemment, tous les équipements utilisés pour la collecte du mercure doivent subir au préalable un lavage acide rigoureux. Le protocole diffère de celui concernant les métaux par la nature de l'acide (solutions acidifiées 1 % (v/v) en acide chlorhydrique HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil). La qualité des procédures de lavage et d'échantillonnage doit être régulièrement contrôlée. Pour se faire, des "blancs de mesure" qui sont des solutions acidifiées à 1 % (v/v) en acide chlorhydrique (HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil), sont testés dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les métaux.

La méthode analytique utilisée est la technique de préconcentration par amalgamation du mercure sur des pièges de sable doré suivie de l'analyse par fluorescence atomique (Gill et Bruland, 1990). Cette technique est beaucoup plus sensible que celle par spectrophotométrie d'absorption atomique et permet la détection du mercure dans les eaux à des teneurs variant entre 0,05 et 0,2 ng/L. Les protocoles ont été adaptés des méthodes de Bloom et Creelius (1983) et Gill et Bruland (1990). Depuis 2004 le LISA possède la maîtrise de cette technique et toutes les analyses sont désormais effectuées directement au laboratoire (Colin et al., 2005).

3. Résultats et discussion

3.1. Validation

Lors du dosage des échantillons par ICP pour les métaux, par fluorescence atomique pour le mercure ou par fluorescence X pour la fraction insoluble des métaux, une dizaine de blancs sont régulièrement analysés. Le seuil de détection analytique équivaut à la médiane des blancs plus la limite de détection équivalente à 3 fois la valeur de l'écart type sur ces dix mesures. Typiquement les valeurs de limite de détection obtenues sont données dans le tableau 1. La LD de la Fluorescence X est exprimée en μg d'élément insoluble retenu par le filtre lors de la filtration de l'échantillon. La LD pour le mercure par fluorescence UV est de 0.20 ng.L^{-1}

Si la valeur de concentration est supérieure à la LD, elle est considérée comme détectable et acceptée. Dans le cas contraire, elle est rejetée et on retient comme valeur de concentration la valeur $< \text{LD}$.

Tableau 1 : Limites de détection (LD) en $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ICP-AES et $\mu\text{g/filtre}$ pour la FX

Element	Li	Na	K	Rb	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Al
LD ICP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0.01	3	4	6	0.02	0.4	5.2	0.02	0.13	0.3
LD FX ($\mu\text{g/filtre}$)	-	-	0.07	-		0.06	0.12	-	-	0.02
Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr
LD ICP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0.06	0.06	0.12	0.02	0.3	0.07	0.35	0.5	2.2	0.2
LD FX ($\mu\text{g/filtre}$)	0.04	-	0.2	0.1	1.2	-	-	-	-	-
Element	Ag	Cd	Pb	Si	Ge	Sn	P	S	Sb	
LD ICP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0.3	0.04	0.6	1.6	1.4	0.4	1.4	50	1.2	
LD FX ($\mu\text{g/filtre}$)	-	-	0.2	0.4	-	-	0.03	0.08	6	

3.2. Métaux

Les flux atmosphériques des métaux mesurés par le LISA sur Créteil sont disponibles jusqu'en 2004. Certaines analyses (FX) ne sont pas terminées et seuls les métaux ne comportant pas de part insoluble dans la solution acide de collecte (pH de l'ordre de 2) sont mentionnés. Les flux annuels relatifs à ces deux années consécutives sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 : flux atmosphériques annuels des métaux sur Créteil (voir texte). N éch représente le nombre de semaines échantillonnées (prélèvements hebdomadaires) du 08/07/03 au 23/12/03 pour 2003 et du 23/12/03 au 06/08/04 pour 2004.

flux Créteil		2003			2004		
		N éch	Flux annuel cumulé	Flux annuel médiane	N éch	Flux annuel cumulé	Flux annuel médiane
pluie	mm.an^{-1}	24	350	310	32	400	340
Na	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	221320	174710	32	513960	388980
Rb	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	1240	970	32	1100	1100
Ca	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	859030	768100	32	940030	706970
Sr	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	2800	2380	32	5510	3320
Ba	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	4170	3810	32	5820	5280
Sc	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	6	5	32	8	7
V	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	360	310	32	610	530
Co	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	240	210	32	310	220
Ni	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	400	380	32	600	650
Cu	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	6130	5610	32	6930	7250
Zn	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	13440	12520	32	16410	15690
Sn	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	140	130	32	150	150
Sb	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	480	430	32	680	640
Zr	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	200	200	32	210	210
Pb	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	1300	760	32	2230	1620
Cd	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	20	20	32	30	20
Ag	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	90	110	32	90	100
Li	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	100	80	32	120	90
S	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	611710	737360	32	622250	763640
Be	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	7	8	32	12	7
Ge	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	23	630	610	32	700	700

Les flux sont calculés de deux façons :

- Flux annuel cumulé obtenu en cumulant les flux hebdomadaires des retombées et en extrapolant sur l'année entière.
- Flux annuel médiane obtenu en multipliant la médiane par le nb de jours de l'année.

On notera que l'on obtient souvent des valeurs plus faibles avec le second mode de calcul qui ne prend pas alors directement en compte certaines valeurs très fortes de dépôt pouvant peser lourdement sur le bilan.

Ces données sur Créteil peuvent être comparées à celles mesurées à Vouzon. Le tableau 3 reprend sur une même année (2003) les éléments mesurés sur les deux sites. La comparaison des flux annuels cumulés fait nettement ressortir le caractère contaminé du site de Créteil (Thevenot et al., 2006), avec des facteurs de 4 à 8 pour des éléments comme le zinc ou le cuivre.

Tableau 3 : flux atmosphériques cumulés en précipitations (mm/an) et en éléments traces ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) pour l'année 2003 portant sur N échantillons hebdomadaires.

flux cumulé 2003	pluie mm/an	Na $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Ca $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Sr $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Ba $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Cu $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Zn $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Pb $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	Cd $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$	S $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$
N éch (Créteil)	24	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Flux annuel	348	221319	859034	2801	4165	6131	13444	1304	18	611709
N éch (Vouzon)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Flux annuel	587	218023	254861	1614	1443	814	3457	<748	<30	308804

3.3. Mercure

Le mercure est mesuré sur le site de Créteil depuis 2003. La variation temporelle des flux de mercure observés sur ce site est décrite en figure 2. Elle ne révèle pas de variations saisonnières marquées ce qui rejoint nos observations sur le site de Feucherolles (Cambier et al., 2006) et de Vouzon. On n'observe pas de corrélation directe entre le flux de Hg et celui de la pluie non plus.

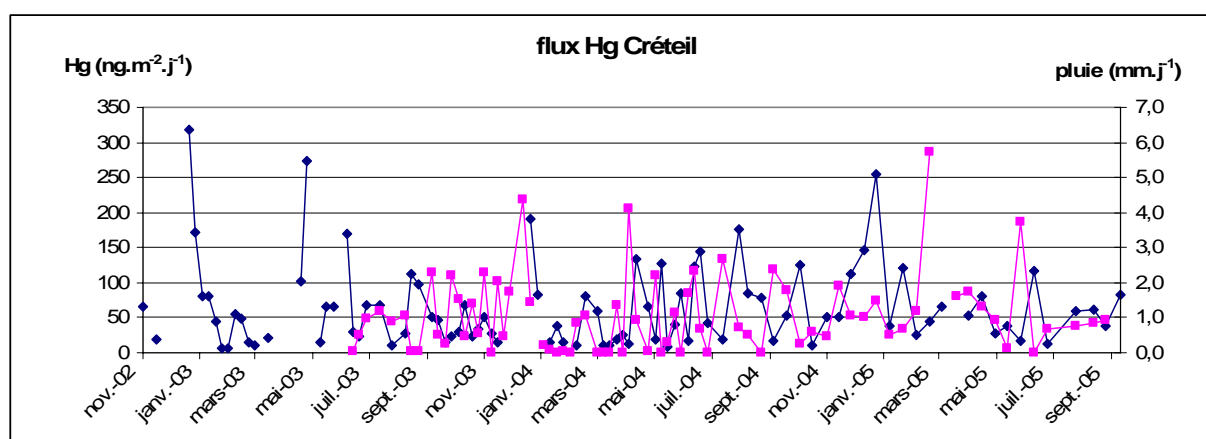


Figure 2 : Variations temporelles des flux atmosphériques de pluie ($\text{mm}\cdot\text{j}^{-1}$) et de mercure ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) sur le site de créteil.

Le tableau 4 reprend les principales statistiques relatives aux flux de dépôt de cet élément.

Tableau 4 : statistiques descriptives du flux atmosphérique en pluie (mm.j^{-1}) et en mercure ($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)

Créteil	2003		2004		2005	
	flux de pluie	flux HgT	flux de pluie	flux HgT	flux de pluie	flux HgT
	mm.j^{-1}	$\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	mm.j^{-1}	$\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	mm.j^{-1}	$\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$
N éch	20	37	37	35	18	18
moyenne arith.	0,94	64,0	0,972	61,5	1,35	71,4
moyenne géom.	0,48	41,0	0,148	40,9	0,71	54,6
médiane	0,73	46,0	0,604	50,5	0,98	56,2
écartype	0,79	69,2	1,144	51,9	1,36	58,7
Min	0,01	5,5	0,001	8,4	0,00	13,3
Max	2,31	317,4	4,368	191,5	5,74	254,2
Percentile 25	0,40	23,4	0,016	16,9	0,71	37,6
Percentile 75	1,44	68,1	1,717	85,3	1,43	81,7
	mm.an^{-1}	$\text{ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	mm.an^{-1}	$\text{ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	mm.an^{-1}	$\text{ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$
flux annuel cumulé	340	22410	380	23640	470	25760

Les flux montrent une légère augmentation d'une année sur l'autre depuis 2003 jusqu'à 2005. On retrouve cette tendance sur les autres sites que nous avons exploités, à Feucherolles (Cambier et al., 2006) et à Vouzon. Cette évolution qui se retrouve sur plusieurs sites pendant la même période de temps nécessite cependant un suivi sur un plus long terme pour pouvoir être validée. Les métaux mesurés sur Créteil apparaissent stables sur les deux années reportées ici après avoir subi une décroissance marquée sur les dix dernières années (Thevenot et al., 2006).

4. Bibliographie

- Azimi S. Rocher V., Beuvin L., Varrault G., Thevenot D, Colin J.L., Rousseau C., Triquet S. et Coquery M. (2004) Evaluation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de mercure sur le bassin de la Seine et détermination de leurs origines *Rapport d'activité 2003 du programme PIREN-Seine*, <http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>
- Bloom N.S. and Crecelius W.F. (1983) Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liters levels. *Marine Chemistry* 14, 49-59.
- Cambier P., Colin J.-L., Losno R. et Triquet S. (2006). Flux de mercure et d'autres éléments dans des parcelles agricoles. *Rapport d'activité 2005 du programme PIREN-Seine*, <http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>
- Colin J.L., Leblond S., Losno R., Bon Nguyen E., Triquet S. et Coquery M. (2005). Evaluation des retombées atmosphériques métalliques et du mercure sur le bassin de la Seine. *Rapport d'activité 2004 du programme PIREN-Seine*
- Desboeufs K.V., Losno R. et Colin J.L. (2003). Performance of inductively coupled plasma-multichannel based emission spectrometry in ultra-clean environment, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 567-573.
- Thevenot et al, 2006. metal _ trends. *submitted to Sci. Total Environ.*