

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

J.L. Colin¹, S. Leblond^{1,2}, R. Losno¹, E. Bon Nguyen¹, S. Triquet¹, Marina Coquery⁴

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

² *Laboratoire de Cryptogamie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 12 rue Buffon, 75231 Paris Cedex 05*

⁴ *INERIS, BP 2, 60550 Verneuil en Halatte*

Evaluation des retombées atmosphériques métalliques et du mercure sur le bassin de la Seine.	1
1. Introduction	2
2. Matériels et méthodes.....	2
2.1. Prélèvements atmosphériques	2
2.1.1 Sites	2
2.1.2 Méthodologie.....	3
2.2. Bio capteurs.....	3
2.2.1 Sites	4
2.2.2 Méthodologie.....	4
3. Résultats et discussions	4
3.1. Prélèvements atmosphériques	4
3.1.1 Evolution spatiale des flux	4
3.2. Bio capteurs.....	6
3.2.1 Cartographie des teneurs dans les mousses	6
3.2.2 Fonction de transfert entre flux atmosphérique et accumulation dans les mousses.	6
4. Conclusions	8
5. Références	8

1. Introduction

Les éléments métalliques ont des effets durables dans l'environnement du fait de leur faible dégradation et de leur forte capacité à s'accumuler dans les différents compartiments : sols, végétaux, eaux de surface (Galloway *et al.*, 1982 ; Landing *et al.*, 1998) . Leur toxicité lorsqu'elle n'est pas directe se trouve souvent aggravée par le phénomène de bioaccumulation pouvant se produire tout le long de la chaîne trophique. Le cas du mercure est à ce titre exemplaire (Pirrone, 2000). Les formes inorganiques du mercure rejetées dans l'environnement peuvent être converties par des processus biologiques en méthylmercure soluble qui a la capacité à se bio accumuler dans la chaîne alimentaire aquatique et à provoquer chez l'homme des dommages neurologiques irréversibles. Les effets toxiques d'autres métaux sont également reconnus. Ils dépendent de leur dose mais également de leur spéciation : baisse de croissance et de productivité (As, Cd, V), altération des fonctions de reproduction (Cr, Cd), irritation des muqueuses respiratoires (Cu, Zn, V, Ni)

Afin de minimiser ces risques environnementaux, des mesures réglementaires ont rapidement été prises, convention de Genève (1979) puis plus récemment le protocole d'Aarhus (2003) qui préconise la réduction des émissions des métaux lourds liées aux activités anthropiques. L'accent est porté sur les émissions de cadmium, de plomb et de mercure mais également sur des seuils à ne pas dépasser dans des produits comme les piles ou les essences. La surveillance des teneurs observées dans l'air et dans les dépôts atmosphériques est par conséquent primordiale pour évaluer l'impact de telles mesures sur les écosystèmes terrestres. Cette surveillance a été menée très tôt dans le cadre du Piren Seine à l'aide de stations atmosphériques implantées en Ile de France et plus récemment en y incluant un site en milieu rural à Vouzon, dans la forêt domaniale de Lamotte Beuvron (Loir et Cher). Une plus grande spatialisation des dépôts peut toutefois être recherchée en utilisant des mousses terrestres comme bio capteurs. Une campagne de prélèvements a été menée en 2000 sur l'ensemble du territoire français (Gombert *et al.*, 2003) dans le cadre d'un programme soutenu par l'ADEME. Les données concernant spécifiquement le bassin de la Seine pourraient servir à documenter la base de données géoréférencées Sequamet. Toutefois la fonction de transfert entre le flux de dépôt atmosphérique et l'enregistrement obtenu par la bio accumulation présente encore des limites qui demandent à être explicitées.

2. Matériels et méthodes

2.1. Prélèvements atmosphériques

2.1.1 Sites

Deux types de situations ont été retenues, la première pour décrire un milieu urbain fortement contaminé et la seconde représentative d'un milieu rural non perturbé.

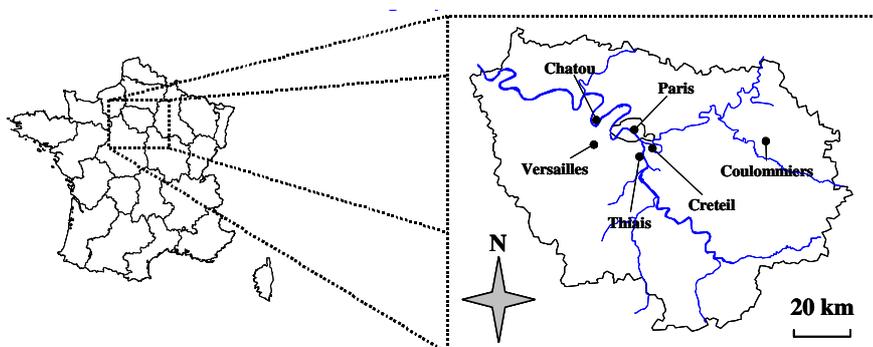


Figure 1. Sites de collecte des retombées atmosphériques d'éléments inorganiques en région parisienne.

La région parisienne a été étudiée à l'aide de six sites choisis sur un axe est-ouest de 60 km de distance, entre Versailles et Coulommiers (Figure 1). Ce dispositif complexe a été mis en place pour tenter de cerner les sources et la variabilité spatiale des micropolluants dans ce type de zone fortement urbanisée (Azimi, 2004). Pour le milieu rural, nous avons considéré un site suffisamment éloigné de toutes sources de pollution pour pouvoir mesurer un niveau référence de pollution de fond. Ce site est à Vouzon, dans la forêt domaniale de La motte Beuvron (47°39'N, 02°06'E), à proximité immédiate d'un site RENECOFOR (ONF).

2.1.2 Méthodologie

Les prélèvements atmosphériques se font selon des procédures standardisées qui ont été mises au point grâce aux actions coordonnées du CEREVE et du LISA (Azimi et al. 2003). Le dispositif est désormais identique dans le cas du mercure comme pour les autres métaux (figure 2). Il est constitué d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique auquel est vissé un capillaire et un flacon récepteur de 500 mL, le capillaire ayant pour fonction de bloquer tout échange gazeux avec l'extérieur. Seule la nature de l'acide de pré acidification du flacon de collecte change : 50 mL d'une solution d'eau milliQ acidifiée à 1% (v/v) en acide chlorhydrique (HCl 33%, Ultra pur Acid de Romil) pour le mercure et en acide nitrique (HNO₃ 65% Suprapur, Merck) pour tous les autres métaux. Les procédures de conditionnement et de collecte ont été décrites en détail dans le rapport précédent (Azimi et al., 2003).



Figure 2 : préleveur de retombées totales



Figure 3 : Analyseur de mercure.

L'analyse des métaux est réalisée à l'aide d'une torche à plasma à détection optique (ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000) possédant un nébuliseur ultrasonique et une torche axiale. Ces deux éléments permettent l'obtention de limites de détection suffisamment basses pour la détermination des éléments traces (Desboeufs et al., 2003). L'ensemble est situé dans les salles blanches du LISA est fonctionne maintenant en routine. Il en va autrement pour le mercure puisque l'analyse devait se faire dans un autre laboratoire, à l'IFREMER (D. Cossa) jusqu'en Octobre 2002 puis à l'INERIS (M. Coquery) jusqu'à fin 2003 sur un appareil perdant de plus en plus de sensibilité. Face à ces difficultés, nous avons résolu de nous équiper de façon à acquérir une plus grande autonomie sur la mesure du mercure (Figure 3). La méthode utilisée pour analyser le mercure est la technique désormais classique de préconcentration par amalgamation du mercure sur des pièges de sable doré suivie de l'analyse par fluorescence atomique. Cette technique 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 de la méthode de Bloom et Crecelius (1983).

2.2. Bio capteurs

Les mousses sont depuis de nombreuses années utilisées comme bio indicateurs de la pollution atmosphérique. Cette utilisation en bioindication est due à leurs propriétés morphologiques et physiologiques. Les mousses n'ont pas de racines et pour certaines d'entre elles pas de système vasculaire. La majorité de leurs éléments nutritifs a donc pour origine le dépôt atmosphérique ; les

éléments étant alors assimilés directement par la mousse s'ils arrivent sous forme ionique, ou après solubilisation s'ils arrivent sous forme particulaire. De plus, l'absence de cuticule protectrice et la faible épaisseur des parois cellulaires, qui sont néanmoins très fortement chargées négativement, vont permettre aux mousses de capturer la majeure partie des polluants atmosphériques. Tous les cinq ans, une vaste campagne est menée dans le cadre du programme européen "*Atmospheric heavy metal deposition in Europe – estimation based on moss analysis*" conduisant à la publication de cartes de concentration en éléments métalliques à l'échelle du continent européen. La France s'est impliquée directement dans les deux dernières campagnes en 1996 et 2000. La dernière campagne soutenue par l'ADEME a été menée en étroite collaboration entre le Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire Naturelle et le LISA (Gombert et al., 2003).

2.2.1 Sites

L'utilisation des mousses permet d'obtenir une spatialisation des dépôts beaucoup plus importante que celle observée à l'aide des stations de prélèvement atmosphérique. A l'échelle de la France, 528 sites ont été ainsi échantillonnés au cours de la campagne 2000, représentant une récolte tous les 1000 km² (maille 33 * 33 km). Par ailleurs le site de Vouzon précédemment décrit a été utilisé pour documenter de façon aussi complète que possible les processus impliqués lors du dépôt des éléments métalliques atmosphériques sur les mousses utilisés comme biocapteurs (Leblond, 2004).

2.2.2 Méthodologie

Les protocoles conditionnant la collecte des mousses obéissent à des règles définies au niveau européen. Elles sont décrites en détail dans Gombert et al. (2003). Aux différentes échelles, les sites de collecte doivent être éloignés des centres urbains et industriels, à plus de 300 m des routes et à plus de 3 m des arbres. 5 à 10 échantillons sont collectés par site, stockés dans des sacs plastiques, transportés en glacière jusqu'au laboratoire. Toutes les manipulations se font à l'aide de gants de façon à prévenir toute contamination. Après broyage des mousses, la minéralisation des échantillons consiste, dans un pot à digestion étanche, à attaquer en milieu acide à chaud une aliquote de mousse sèche. Juste avant l'étape de minéralisation, les échantillons de mousse sont de nouveau déshydratés à l'étuve pendant 24 heures à 40°C. Dans chaque pot à digestion sont respectivement introduits environ 60 mg de mousse et 7 mL d'un mélange à 70 % d'acide nitrique ultrapur et 30 % d'eau Milli-Q®. Après passage à l'étuve pendant 14 heures à 134°C, le contenu des pots est transvasé dans des flacons Téflon de 60 mL soumis à un lavage acide puis complété avec de l'eau Milli-Q® pour aboutir à un volume final d'environ 60 mL. (Losno et al., 2003).

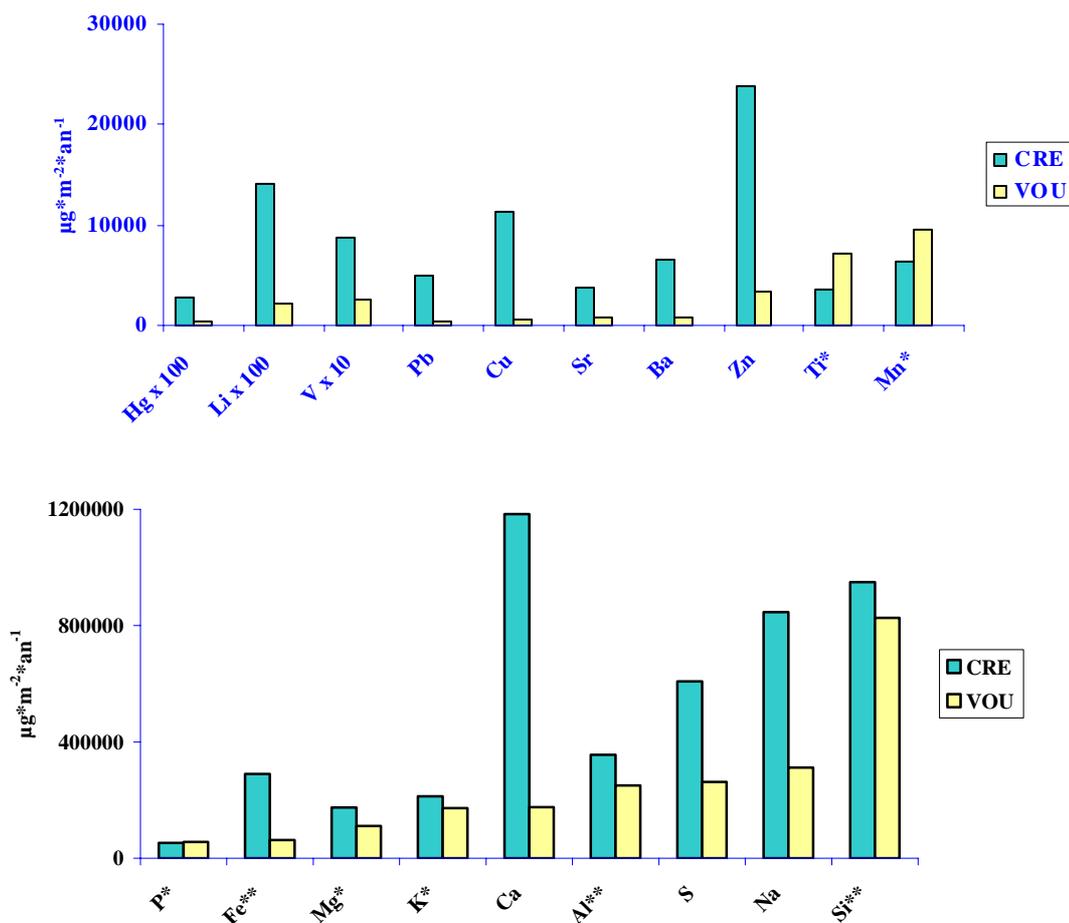
L'analyse est effectuée par ICP-AES pour l'ensemble des éléments sauf le mercure qui est directement mesuré sur l'échantillon de mousse sèche par pyrolyse (procédé AMA).

3. Résultats et discussions

3.1. Prélèvements atmosphériques

3.1.1 Evolution spatiale des flux

L'étude des variations des flux sur les six sites de la région Ile de France de Juin 2001 à Novembre 2002, a mis en évidence des fluctuations identiques attestant l'absence de sources prépondérantes sur la région (Azimi et al. 2003). Nous pouvons donc considérer que tous ces sites traduisent une même situation et qu'un seul d'entre eux, par exemple Créteil, peut suffire à donner l'ordre de grandeur d'un flux de dépôt en milieu urbain. Ainsi nous pouvons déjà comparer ces flux avec ceux mesurés en milieu rural (Figure 4). Les flux de Vouzon sont inférieurs pour la majorité des éléments, sauf pour Ti, Mn et P. A titre d'exemple, les flux de mercure diffèrent d'un facteur 7.5 avec 27 µg.m⁻².an⁻¹ et 3.5 µg.m⁻².an⁻¹ pour Créteil et Vouzon respectivement.



$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$	CRE	VOU
Hg x 100	2700	350
Li x 100	14053	2100
V x 10	8829	2570
Pb	5027	393
Cu	11419	530
Sr	3826	705
Ba	6595	783
Zn	23873	3286
Ti*	3612	7176
Mn*	6270	9451
P*	53209	55711
Fe**	290098	62357
Mg*	175113	110390
K*	213424	171831
Ca	1183410	175603
Al**	356035	250738
S	608334	262566
Na	846398	311409
Si**	949822	826207

Figure 4 : Comparaison des flux atmosphériques entre Créteil et Vouzon. Pour Ti, P et K, la fraction insoluble n'est prise en compte que sur Vouzon. Pour Si, Al et Fe elle est prise en compte sur les 2 sites. Pour tous les autres éléments seule la partie acido soluble très largement majoritaire est considérée.

3.2. Bio capteurs

3.2.1 Cartographie des teneurs dans les mousses

La cartographie des teneurs dans les mousses donne une indication beaucoup plus large sur la distribution spatiale des dépôts. La méthode d'analyse par ICP-AES permet d'analyser un grand nombre d'éléments : Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb Rb, Sr, V, Zn. Les résultats illustrés par la figure 5 pour le plomb, le mercure et le cadmium sont exprimés en microgrammes de métal accumulé par gramme de mousse déshydratée à 40°C ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Gombert et al. 2003). Les valeurs fortes de plomb se retrouvent dans les zones fortement urbanisées comme l'Ile de France, la région Rhône Alpes et le Nord-Pas-de-Calais. De même les valeurs fortes de cadmium se retrouvent dans les régions du nord de la France. Le mercure apparaît beaucoup plus uniformément réparti.

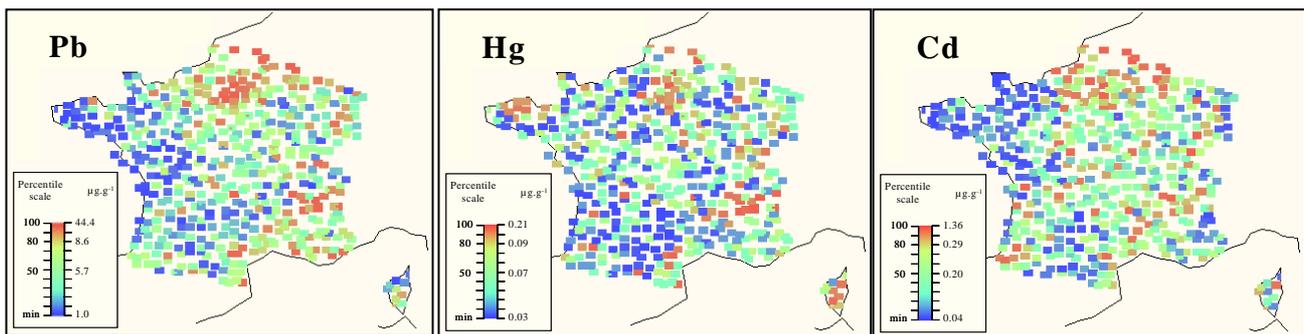


Figure 5 : Distribution spatiale des teneurs en($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et des percentiles de Pb, Hg et Cd dans les mousses.

Pour ces éléments comme pour les autres, la cartographie des mousses donne des résultats en bon accord avec les cadastres d'émission (Pacyna et Graedel, 1995 ; Gombert et al. 2004). Par conséquent il nous a semblé utile de rapprocher les données de la campagne mousses 2000 concernant le bassin de la Seine, de la base de données géoréférencées Sequamet. Les premiers résultats obtenus semblent tout à fait prometteurs (voir l'action 4.1.1 du présent rapport)

3.2.2 Fonction de transfert entre flux atmosphérique et accumulation dans les mousses.

Toutefois, même si les cartes d'accumulation des métaux dans les mousses sont déjà un très bon outil pour localiser les zones de dépôt les plus élevées et suivre leur évolution dans le temps, en revanche elles ne fournissent pas d'information directe sur les flux réels de dépôt atmosphérique. Il manque à ce stade la connaissance de la fonction de transfert entre le flux atmosphérique et l'enregistrement obtenu par la bio accumulation. C'est pourquoi un programme d'étude spécifique pour documenter cette relation a été mené en parallèle à la campagne mousses 2000 (Leblond, 2004)

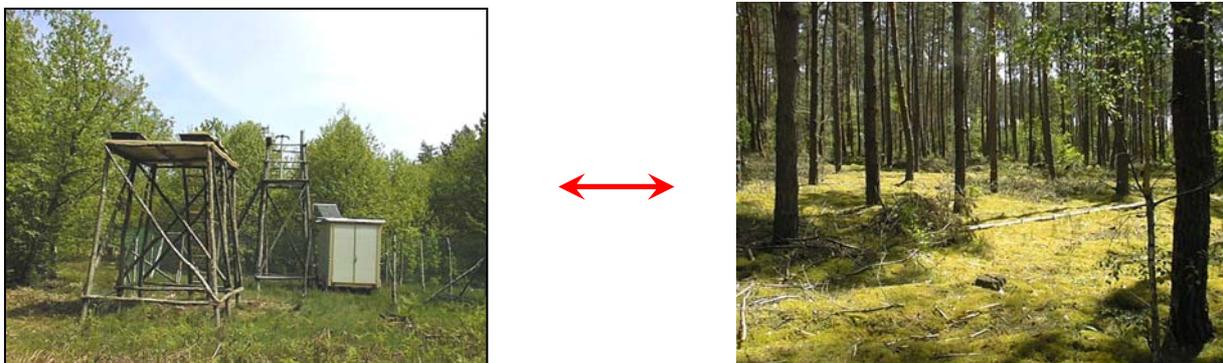


Figure 6 : dispositif d'étude de la fonction de transfert atmosphère mousses sur le site de Vouzon comprenant la placette de mesure du dépôt atmosphérique(10x10 m) et la placette mousse adjacente(100x100 m).

Cette étude soutenue par l'ADEME a consisté à suivre pendant un an sur le même site de Vouzon les flux de dépôt atmosphérique par prélèvements hebdomadaires et l'accumulation dans les mousses par prélèvements bi mensuels (figure 6).

Il s'agit donc de comparer le flux de dépôt atmosphérique réel (flux annuel mesuré à l'aide de la station atmosphérique du 22/10/01 au 22/10/2002) avec le dépôt estimé par les mousses. Pour ce faire, nous avons récolté un échantillon de mousse de la placette adjacente du 22/10/02 et prélevé les deux derniers cm de la partie apicale correspondant sensiblement à un an de croissance. L'accroissement de biomasse ($103,7 \pm 29,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) ayant été déterminé au préalable sur le site, il devient alors possible de comparer dans les mêmes unités les deux mesures de flux (Leblond, 2004). Les résultats sont donnés dans la figure 7.

	Dépôt réel	Dépôt mousses	$\frac{\text{dépôt mousses} - \text{dépôt réel}}{\text{dépôt réel}}$
Si	826 200	27 600 ($\pm 7 900$)	-97
Al	250 700	21 900 ($\pm 6 200$)	-91
Na	311 400	32 500 ($\pm 9 200$)	-90
Fe	62 400	13 400 ($\pm 3 800$)	-79
Pb	400	90 (± 25)	-77
V	260	70 (± 20)	-73
Ba	780	400 (± 100)	-50
Sr	700	500 (± 150)	-33
Li	21	15 (± 4)	-29
Cu	530	550 (± 160)	4
Zn	3 300	4 100 ($\pm 1 200$)	25
Mg	110 400	138 700 ($\pm 39 500$)	26
Hg	3,4	4,6 ($\pm 1,3$)	34
Ca	175 600	247 100 ($\pm 70 300$)	41
P	55 700	99 300 ($\pm 28 200$)	78
K	171 800	1 226 800 ($\pm 349 000$)	614
Mn	9 500	94 600 ($\pm 26 900$)	901

Figure 7 : Comparaison du dépôt atmosphérique réel avec celui accumulé par les mousses, pendant un an, sur le site de Vouzon. Les dépôts sont exprimés en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$

Ce tableau fait ressortir des comportements différenciés. La partie centrale du Sr au Ca correspond à une estimation satisfaisante du flux atmosphérique par le flux d'accumulation dans les mousses. En haut du tableau où sont présent les éléments terrigènes (Al, Si, Fe) on constate une sous estimation de la capture avec par exemple seulement 20% du fer atmosphérique accumulé dans les mousses. Une étude plus détaillée du comportement de cet élément semble indiquer que ce mauvais stockage peut être imputé à son caractère particulière peu soluble dans les retombées atmosphériques. A l'inverse, dans le bas du tableau, le potassium est très surestimé par les mousses sans doute en relation avec le caractère essentiel de cet élément. Le mercure est légèrement surestimé probablement en raison de la non prise en compte du mercure gazeux dans la mesure du flux de dépôt atmosphérique de cet élément. Lodenius et al. 2003 montrent en effet que les mousses apparaissent comme d'excellents capteurs du mercure gazeux.

Cette étude de la fonction de transfert doit donc être poursuivie et approfondie avant de pouvoir relier plus directement flux atmosphérique et flux d'accumulation par le bio capteur.

4. Conclusions

Le suivi des micros polluants métalliques dans l'environnement implique des procédures de collecte et d'analyse très strictes vis-à-vis de la contamination et de la sensibilité analytique. Si les procédures de collecte sont aujourd'hui bien maîtrisées, en revanche nous ne disposons pas d'une totale autonomie analytique en ce qui concerne la mesure du mercure. Nous avons donc acquis un système complet de mesure du mercure par fluorescence atomique qui sera totalement opérationnel pour l'année 2005.

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. Les flux de Vouzon sont inférieurs pour la majorité des éléments, sauf pour Ti, Mn et P. Les flux de mercure diffèrent d'un facteur 7.5 avec $27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ et $3.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ pour Créteil et Vouzon respectivement. Nous proposons de poursuivre les prélèvements atmosphériques uniquement sur ces deux sites afin de mesurer l'évolution sur le long terme des flux de retombées des métaux lourds sur le bassin de Seine.

Nous avons mené en parallèle une étude sur l'utilisation des mousses comme bio indicateurs de la pollution atmosphérique. Les résultats obtenus donnent des signatures très cohérentes avec les cadastres d'émission des éléments et permettraient à terme une spatialisation du dépôt sur une plus grande échelle que celle fournie par nos stations atmosphériques. Cependant l'étude de la fonction de transfert atmosphère mousses, abordée sur le site rural de Vouzon, demande à être poursuivie sur une autre placette du bassin de Seine, en milieu plus pollué. De même les premières hypothèses portant sur les processus d'accumulation dans les mousses demandent à être confirmées par des mesures spécifiques pouvant être acquises au cours de campagnes de terrain ponctuelles : distinction dépôt sec et dépôt humide, partition soluble insoluble des éléments en fonction du pH de la retombée humide et plus particulièrement prise en compte de la partition Hg gaz / Hg dissous.

5. Références

Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R. et Colin J.-L. (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*, 308, 247-254.

Azimi S., Rocher V., Beuvin L., Varrault G., Thévenot D., Colin J.L., Rousseau C., Triquet S. et Coquery M. (2003) Evaluation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de mercure sur le bassin de la Seine et détermination de leurs origines. Rapport Piren Seine, 19 p.

Azimi S. (2004). Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques des métaux en Ile de France. Thèse d'Université, Ecole Nationale des ponts et chaussées, Université Paris 12, Marne la Vallée, 278 p.

Bloom N.S. and Crecelius W.F. (1983) Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liters levels. *Marine Chemistry* 14, 49-59.

Colin J.L. , Jaffrezo J.L. et Gros J.M. (1990). Solubility of major species in precipitations: factors of variation. *Atmos. Environ.*, 24, 537-544.

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.

Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16, 1677 - 1700.

Gombert S., Galsomies L., Rausch de Traubenberg C., Leblond S., Losno R. et Colin J.L. (2005). Retombées atmosphériques de métaux en France : campagne de biosurveillance, Tome 2, publication aux éditions ADEME, in press.

Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Losno R., Leblond S., Colin J.L. et Cossa D.(2005). Biomonitoring of element deposition using mosses in the 2000 French survey : identifying sources and spatial trends. *Journal of atmospheric chemistry*, in press.

Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Losno R., Leblond S. et Colin J.L..(2003). Retombées métalliques d'origine atmosphérique en France : estimation basée sur l'analyse de mousses. rapport final du contrat ADEME 0062010, 161p.

Landing W.M., Guentzel J.L., Gill G.A., Pollman C.D., Lindberg S.E., Petersen G. et Keeler G. (1998). Methods for measuring mercury in rainfall and aerosols in Florida. *Atmospheric environment*, 32, 909-918.

Leblond S. (2004). Etude pluridisciplinaire du transfert des métaux de l'atmosphère vers les mousses (*Scleropodium purum*) : suivi sur un site rural (Vouzon, France), Thèse université Paris 7, 199p.

Lodenius M., Tulisalo E., et Soltanpour-Gargari (2003) Exchange of mercury between atmosphere and vegetation under contaminated conditions. *The science of the total environment*, 304, 169-174.

Losno R., Colin J.L., Gombert S., Costes S., Leblond S. et Rausch de Traubenberg (2003) Les dosages de retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par l'utilisation de mousses comme bioaccumulateurs des métaux (campagne 2000). Rapport final du contrat ADEME 00 62 011, 54 p.

Pacyna J.M. et Graedel T.E. (1995). Atmospheric emissions inventories: status and prospects. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20, 265-300.

Pirrone N. (2000). Mercury research in Europe : towards the preparation of the EU air quality directive. *Atmospheric Environment*, 35, 2997-3006.