



Utilisation d'une technique de
biosurveillance pour évaluer les
retombées de métaux lourds

Cas d'un site de seconde fusion du plomb

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

A. BENARD - M. DURIF - L. VANDAMME

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

JUIN 2004

Utilisation d'une technique de biosurveillance pour évaluer les retombées de métaux lourds

Cas d'un site de seconde fusion du plomb

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

PERSONNES AYANT PARTICIPEES A L'ETUDE

A. BENARD¹ - M. DURIF - P. LAVRILLOUX - L. VANDAMME²

¹ *Université du Littoral Côte d'Opale - Centre Universitaire de la Mi-Voix – MST « Expertise en pollution du milieu naturel, environnement et risques » - Calais – Projet de fin d'étude.*

² *Université de Lille 2 - Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques – Département D'études et de Recherches Toxicologie, Santé Publique, Environnement – DESS Biotoxicologie Environnementale et Industrielle – Lille – Projet de fin d'étude.*

L. MEUNIER³ - B. DEFRENNE³

³ *Unité Chimie de l'Environnement – Direction des Risques Chroniques - INERIS*

Ce document comporte 61 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	M.DURIF / L.VANDAMME	J. POULLEAU	R. PERRET
Qualité	Ingénieur de la DRC	Ingénieur de la DRC	Responsable de l'unité Qualité de l'Air
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	6
2. GLOSSAIRE	7
3. INTRODUCTION	8
4. LA BIOSURVEILLANCE	13
5. PRESENTATION DU SITE	17
5.1 Activité.....	17
5.2 Occupation des sols à proximité de l’usine.....	17
5.3 Rejets atmosphériques.....	19
6. MATÉRIELS ET MÉTHODES	20
6.1 Moss-bag.....	20
6.1.1 Préparation.....	20
6.1.2 Traitement post-exposition.....	21
6.2 Jauges de "Bergerhoff".....	21
6.2.1 Préparation.....	21
6.2.2 Traitement post-exposition.....	22
6.3 Stratégie d'échantillonnage.....	22
6.4 Analyses.....	23
7. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	25
7.1 Qualité de la mesure.....	25
7.1.1 Limite de quantification analytique.....	25
7.1.2 Résultats des mesures.....	26
7.1.3 Pertinence du protocole analytique.....	29
7.1.3.1 Moss-bag.....	29
7.1.3.2 Jauges.....	31
7.1.4 Répétabilité.....	32
7.1.5 Durée d'exposition.....	34
7.1.6 Intercomparaisons.....	36
7.1.6.1 Coye / Chili.....	36
7.1.6.2 Moss-bag / Jauges.....	38
7.2 Méthodes d'interprétation des résultats.....	41

7.3	Connaissance des immissions en métaux lourds autour du site	44
7.3.1	Interprétation des mesures moss-bag Chili	45
7.3.2	Modélisation des émissions canalisées	49
8.	CONCLUSION	55
9.	RÉFÉRENCES.....	59
10.	Liste des Annexes	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Comparaison in situ/transplants	15
Tableau 2 :	Techniques analytiques utilisées	24
Tableau 3 :	LQa en µg/l par technique analytique.....	25
Tableau 4 :	Résultats d'analyses (Arsenic, Cadmium).....	27
Tableau 5 :	Résultats d'analyses (Baryum, Plomb)	28
Tableau 6 :	Résultats d'analyse (Antimoine).....	29
Tableau 7 :	Valeurs certifiées des matériaux de référence (mg/kg)	30
Tableau 8 :	Comparaison concentrations certifiées avec les résultats d'analyse.....	31
Tableau 9 :	Comparaison entre concentrations de références et résultats d'analyse (jauges)	32
Tableau 10 :	Intervalles de confiance relatifs déterminés aux points C et K.....	33
Tableau 11 :	Coefficient de corrélation (R) entre les différents types de moss-bag.....	36
Tableau 12 :	Rapport des concentrations mesurées avec les moss-bag Chili et Coye.....	37
Tableau 13 :	Coefficients de corrélation moss-bag / jauge	39
Tableau 14 :	Ratio des teneurs mesurées aux différents points sur celle mesurée au « Témoin ».....	45
Tableau 15 :	Données d'émissions utilisées dans la modélisation	50
Tableau 16 :	Comparaison des dépôts de plomb attendus par la modélisation et ceux mesurés.....	53
Tableau 17 :	Avantages et inconvénients des moss-bag comparativement aux jauges de sédimentation	56

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Résultats de la campagne de 2002 (mg de Pb / kg de matières sèches).....	11
Figure 2 : Photo aérienne du voisinage du site (cercle)	18
Figure 3 : Concentrations de plomb (centième de $\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Position du site (1000 ;1000).	19
Figure 4 : Exemple d'équipement d'un point de prélèvement (ici B) en moss-bag (12) et jauge (1).....	21
Figure 5 : Emplacement des quatorze points de prélèvement autour du site (cercle bleu)..	22
Figure 6 : Rapports des concentrations moyennes des moss-bag exposés 15 et 30 jours ...	35
Figure 7 : Corrélations entre les moss-bag Chili et Coye exposés 30 jours (hors site)	37
Figure 8 : Corrélations entre les moss-bag Chili et les jauges exposés 30 jours (hors site)	38
Figure 9 : Ratio des dépôts surfaciques « mesurés » par les moss-bag et les jauges.....	40
Figure 10 : Comparaisons des résultats des moss-bag Chili (As, Cd, Ba).....	42
Figure 11 : Comparaisons des résultats des moss-bag Chili et des jauges (Pb, Sb).....	43
Figure 12 : Roses des vents enregistrées sur le site	44
Figure 13 : Pluviométrie enregistrée sur le site	45
Figure 14 : Evolution des ratios $\frac{C_{Point\ i}}{C_{Témoïn}}$ aux différents points de prélèvements en fonction de la distance par rapport au site.....	46
<i>Figure 15 : Classification des résultats arsenic</i>	47
Figure 16 : Classification des résultats baryum.....	47
Figure 17 : Classification des résultats cadmium	48
Figure 18 : Classification des résultats antimoine	48
Figure 19 : Classification des résultats plomb.....	49
Figure 20 : Résultats des modélisations.....	51
Figure 21 : Evolution des retombées modélisées aux différents points de prélèvements en fonction de la distance par rapport au site	52
Figure 22 : Proposition de protocole.....	58

Nous remercions :

- Antonin Bénard et Laetitia Vandamme, pour leur importante contribution à la réalisation de cette étude,*
- l'ensemble des propriétaires des terrains où nos équipes sont intervenues, pour leur coopération et la qualité de leur accueil.*

1. RESUME

Une technique de biosurveillance (moss-bag) est utilisée pour évaluer les retombées de métaux lourds (plomb, cadmium, arsenic, baryum et antimoine) autour d'une source industrielle. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par l'utilisation de jauges de sédimentation et par modélisation des rejets canalisés. Ces essais sont réalisés en parallèle autour d'un même site de seconde fusion du plomb.

Les moss-bag se révèlent être d'aussi bons outils qualitatifs que les jauges de sédimentation. Il apparaît également que les moss-bag ont une plus grande efficacité à capter les retombées atmosphériques que les jauges de sédimentation et cela, malgré une surface d'exposition plus faible. Une durée de quinze jours est suffisante pour recueillir des niveaux quantifiables de plomb, de cadmium, d'antimoine et de baryum, dans les moss-bag placés au voisinage du site étudié. De plus, la hiérarchisation des points de retombées obtenue est équivalente voire plus fine (plus de niveaux différenciés) que celle déterminée au moyen de jauges au bout de trente jours.

Cependant, la vitesse d'accumulation des métaux lourds dans les moss-bag ne semble pas être constante dans le temps. Ceci rend donc délicate la comparaison de résultats de campagnes réalisées sur des durées différentes et peut-être même des périodes différentes. La coupure granulométrique et la sélectivité des moss-bag restent également mal connues.

Cette étude permet également de valider l'utilisation de sphaignes de culture pour concevoir les moss-bag, palliant ainsi la difficulté d'approvisionnement liée à l'utilisation de sphaignes «naturelles».

L'utilisation de cette technique a permis d'évaluer rapidement la contribution du site aux teneurs de plomb, cadmium, arsenic et antimoine, mesurées à son voisinage. En comparaison, la modélisation des rejets canalisés du site a fourni une information qualitative incomplète du fait de la présence de sources diffuses.

Cet outil de sondage qualitatif performant (intervalle de confiance réduit, coût de mise en œuvre faible, simplicité d'utilisation, technique discrète, légère) peut apporter une information essentielle là où d'autres approches sont plus fragiles (modélisation en situation dégradée) ou nécessitent d'être optimisées (méthodes quantitatives normalisées).

Cependant, une campagne de mesure utilisant une méthode de biosurveillance active, doit intégrer, dès sa conception, un minimum de points de contrôle. Il est proposé un protocole qui permet de disposer des éléments nécessaires à une exploitation objective des résultats dans le cas de l'évaluation du marquage d'un site.

2. GLOSSAIRE

Bryophytes : Les bryophytes ont été regroupées en différentes classes dont les plus connues sont les hépatiques, les mousses et les sphaignes. Les mousses sont des plantes généralement de taille réduite, formant de petites touffes verdoyantes qui poussent au ras du sol. Bien que leur aspect varie, toutes se reproduisent suivant le même processus.

Lichens : Végétal composite résultant de la symbiose d'un Champignon, le plus souvent Ascomycète (Ascolichen), parfois Basidiomycète (Basidiolichen) ou Hyphomycète (Hypholichen), et d'une Algue, Cyanophycée ou Chlorophycée, unicellulaire ou filamenteuse. Le champignon donne sa forme au lichen et abrite l'algue qui lui apporte les produits de sa photosynthèse.

Plantes supérieures : Les végétaux dits "supérieurs" sont pour la plupart terrestres. Comme l'indique l'arbre généalogique, ils sont les proches cousins des algues vertes. Sans doute les végétaux terrestres descendent-ils d'organismes proches des algues vertes actuelles. Les contraintes spécifiques de la vie terrestre ont contraint ces végétaux, au cours de millions d'années d'évolution, à innover : ils possèdent (presque) tous une tige et des feuilles adaptées à la recherche de la lumière, source d'énergie de la photosynthèse. Les Fougères, les Conifères et les "Plantes à fleurs" possèdent des vaisseaux conducteurs, permettant un approvisionnement en eau et sels minéraux, ainsi qu'une distribution des produits de la photosynthèse très efficace. Les Conifères et les "Plantes à fleurs" disposent d'organes reproducteurs très bien adaptés à la vie terrestre : les fleurs et les graines. Enfin, chez les "plantes à fleurs", les graines se développent dans un fruit qui les protège et contribue souvent à leur dissémination.

Plantes vasculaires : plantes dotées d'un système de conduction de liquide (sève).

Cuticule : Pellicule plus ou moins épaisse imperméable aux gaz et aux liquides recouvrant la surface des feuilles

Stomate : organe microscopique de l'épiderme des végétaux, percé d'un minuscule orifice (ostiole) par lequel se réalisent les échanges gazeux avec l'atmosphère.

Rhizines : Ensemble des filaments inférieurs du thalle de nombreux lichens, jouant le rôle de racines.

Adsorption : Processus physique d'adhésion de substances dissoutes ou dispersées à la surface d'un corps solide

3. INTRODUCTION

Au fil des années, la biosurveillance s'est imposée comme un complément intéressant des techniques traditionnelles de mesures de la qualité de l'air. Elle a deux principales applications :

- l'identification dans des organismes sensibles de signes permettant de détecter la dégradation de la qualité de l'air avant que celle-ci n'impacte plus sévèrement le biotope ou l'homme,
- la substitution, pour certaines applications, de techniques lourdes par des outils simples et parfois déjà présents dans l'environnement.

Nous ne nous intéresserons dans cette étude qu'à cette dernière application. Aussi, les techniques de mesures des biomarqueurs (dosages de métabolites dans des matrices biologiques humaines : sang, urine...) ne seront pas abordées dans cette étude.

Les informations nécessaires à l'évaluation des concentrations des polluants atmosphériques peuvent être obtenues par des mesures et/ou des modèles de dispersion. Bien que la mesure soit plus fiable, la modélisation est une option qui est de plus en plus adoptée du fait de sa meilleure représentativité spatio-temporelle. En outre, les mesures de terrain requièrent équipements et main d'œuvre généralement associés à des coûts élevés qui deviennent dissuasifs lorsque l'on cherche à obtenir une représentativité spatio-temporelle équivalente au modèle (maillage fin, durée longue) et/ou que l'on travaille sur plusieurs polluants.

Malgré tout, ces campagnes de terrain sont parfois nécessaires voir irremplaçables lorsque la modélisation est impossible du fait de la méconnaissance du terme source (émissions diffuses, sources mobiles ou inconnues...) ou des paramètres de dispersion (topographie complexe, méconnaissance des coefficients de transfert...).

C'est dans ces situations dégradées, où la mesure est nécessaire, que la biosurveillance trouve toute sa place. Du fait de ces avantages opérationnels (simplicité, coût) elle va permettre au cours de campagnes préparatoires, de calibrer et d'optimiser de futures campagnes de mesures utilisant des techniques lourdes mais plus précises sur le plan quantitatif.

En effet, seule l'interprétation qualitative de la biosurveillance est fiable à ce jour et des champs d'investigation importants restent ouverts avant de pouvoir en faire un outil quantitatif à part entière. On citera par exemple, l'identification précise des principes physiologiques et physico-chimiques et de leur interaction au niveau de la relation dose-réponse.

En dehors du cadre de la recherche, des bureaux d'études commencent à utiliser de plus en plus ces techniques dans divers contextes (étude d'impact, évaluation de la qualité de l'air...). Cet engouement s'explique par l'alternative opérationnelle intéressante qu'elle représente pour les laboratoires et, dans une moindre mesure, par le support de communication que représente le préfixe bio.

Cependant, l'INERIS a constaté au cours de différentes études (appuis locaux aux DRIRE, tierces expertises...) que les frontières d'utilisation de la biosurveillance n'étaient pas clairement définies pour ces acteurs de terrain, notamment lorsqu'il s'agissait de l'utiliser pour l'évaluation de l'impact d'une source (industrielle ou non) sur son environnement.

L'enthousiasme de certains fait oublier le périmètre d'utilisation de ces techniques. Les points de repère méthodologique, inhérents à toute méthode de mesure (biosurveillance ou non), sont souvent absents alors qu'ils sont particulièrement cruciaux du fait du caractère biologique des matériaux (réponse fonction de la nature des capteurs, de la météorologie, du stress de l'organisme...).

On citera par exemple : l'absence de témoin et de blanc de site, pas d'indication de l'intervalle de confiance, la comparaison des résultats avec d'autres campagnes, ou des espèces différentes, des comparaisons à des niveaux réglementaires fixés pour des produits de grande consommation... En effet les espèces utilisées pour ce type d'application sont sélectionnées pour leurs capacités « extraordinaires » à capter un traceur particulier. Par exemple, le chou frisé est utilisé pour la biosurveillance des dioxines car il possède à la surface de ces feuilles une « pellicule grasseuse » dans laquelle s'adsorbent les composés lipophiles comme les dioxines. Du blé ou des carottes exposés à la même concentration de dioxines révéleront des niveaux très différents. Cet écart existe même au niveau de deux outils de biosurveillance spécifiques aux dioxines : lors d'une campagne de biosurveillance réalisée en 2000 sur des communes du Val d'Oise (environnement urbain) par un bureau d'étude, des niveaux de concentrations en dioxines compris entre 0.6 et 0.99 pg ITEQ/g sec pour les cultures de ray-grass et 2.6 et 4.9 pg ITEQ/g sec pour les cultures de choux frisés, ont été mesurés sur des points de prélèvements identiques. Cette disparité illustre bien la spécificité quantitative de la réponse de ces outils.

Tous ces écarts peuvent conduire à des difficultés dans l'interprétation des résultats notamment dans le contexte sensible d'une étude autour d'un site particulier.

L'objectif de ce travail est donc, d'une part, de repositionner cet outil dans un contexte opérationnel afin de permettre aux décideurs et aux laboratoires de terrain de disposer d'une vision claire des conditions de son utilisation et de ces limites d'interprétation, et d'autre part, de faire connaître une technique simple de biosurveillance, utilisée depuis de nombreuses années. Celle-ci ne demande pas de connaissance importante en biologie végétale mais elle permet néanmoins de cerner les limites de ce type de capteur et de décrire les éléments à prendre en compte lors de leur mise en œuvre.

Nous avons utilisé une méthode de bioaccumulation active (cf. § 4) dite moss-bag (sac de mousse). Cette technique repose sur l'exposition de petits filets en nylon remplis de bryophytes (type de mousse) pendant une période déterminée.

Les mousses dépendent essentiellement de l'atmosphère pour leur nutrition. Elles y absorbent les éléments traces (dépôt sec et humide) dont elles ont besoin mais aussi d'autres éléments non essentiels à leur survie dont les métaux lourds. Les mousses, ayant une forte capacité d'échange des cations, vont agir comme des hyper-accumulateurs vis-à-vis des métaux et de leurs complexes. Ces composés vont se fixer aux parois cellulaires dont nombre de constituants possèdent des groupements chargés négativement. De plus le phénomène de translocation des métaux à l'intérieur de la plante est minimal du fait de l'absence de système vasculaire.

Les mousses présentent de nombreuses caractéristiques avantageuses [1] :

- L'absorption par les mousses de l'eau et des éléments dissous se fait au travers de toutes leurs feuilles et leurs tiges, qui offrent également une grande surface de contact avec l'air.

- L'absence de cuticule à la surface de l'épiderme des mousses ainsi que la disposition des feuilles font qu'ils se comportent comme un piège très efficace pour les particules.

Mais, contrairement aux techniques classiques d'évaluation de la pollution, les mousses sont des organismes vivants, et leurs capacités d'accumulation sont donc sujettes à des variations d'ordre biologique en relation avec leur environnement. Dès lors, l'exploitation sans précaution des résultats obtenus par la biosurveillance est délicate. C'est pourquoi des scientifiques se sont attachés à caractériser les sources de variabilité de la rétention des éléments dans les mousses. Il en existe plusieurs [1] :

- L'espèce : Les teneurs en éléments contenus dans les mousses peuvent varier selon les espèces. Ces variations, liées aux différences de morphologie et de croissance sont à l'origine des difficultés d'interprétation lors de la comparaison des résultats pour les études *in situ*. A petite échelle, il est relativement aisé de trouver une espèce présente sur tous les points d'échantillonnage retenus. Mais sur de plus grandes échelles, il est souvent nécessaire de prélever d'autres espèces lorsque l'espèce de référence est absente. L'interprétation des résultats est alors plus délicate. Dans ce cas, des comparaisons inter espèces sont à réaliser. Celles-ci sont difficiles à exécuter puisque la variabilité inter espèce doit être quantifiée en relation avec les variations régionales [2]. Cette source de variabilité rend également délicate la comparaison d'études « transplants » réalisées avec différentes espèces.
- L'élément : Pour une même espèce de mousse, les taux de rétention diffèrent également en fonction de l'élément considéré [3, 4].
- Les conditions environnementales : des sources et mécanismes, autres que la pollution atmosphérique, peuvent influencer le contenu en métaux des mousses [5] :
 - i. Le facteur marin : échange de cations à la surface des mousses avec les ions des sels de mer ;
 - ii. Le facteur sol : particules minérales provenant du sol local et transportées par le vent ;
 - iii. Les effets liés aux pluies acides (échanges d'ions) et le transport des composés solubles lors des longues périodes de contact eau/sol/mousses (fonte des neiges) ;
 - iv. Les conditions climatiques jouent un rôle important dans l'absorption des éléments, l'intensité des précipitations est un des paramètres principaux qui modifiait le processus d'absorption [6], mais aussi la vitesse de vent [7]

Dans cette étude, contrairement à certains auteurs [8], nous n'avons pas cherché à maintenir la mousse dans des conditions optimales de vie. Cette approche peut sembler contradictoire avec l'utilisation d'organismes vivants, et nous pourrions presque parler de "necro-capteur".

Nous avons fait ce choix afin d'utiliser un matériau inerte biologiquement, pour s'affranchir de toute interférence du métabolisme de l'organisme avec la captation des métaux (élimination, défense...). En effet, une mousse vivante utilisée dans la technique des transplants (cf. § 4) est en stress permanent. Ceci a des conséquences sur sa capacité d'accumulation entraînant alors des différences de réponse d'un point de prélèvement à un autre.

La stratégie de mesure et d'interprétation proposée est cependant applicable à l'ensemble des techniques de biosurveillance lorsqu'elles ont pour objectif l'étude de l'impact d'une source.

Cette étude a débuté en 2002 par l'évaluation des retombées de plomb sur un site de seconde fusion. Elle a été réalisée avec des moss-bag constitués de Sphaignes récoltés dans le Massif de Bauges (Alpes). Grâce à la mise en place de quinze points de mesures pendant deux périodes successives de quinze jours, cette première campagne a permis de cartographier les zones de retombées de plomb et de mettre en évidence une relation entre les concentrations en plomb mesurées dans les moss-bag et le niveau d'activité du site (figures 1).

Surface des points proportionnelle à la concentration en plomb

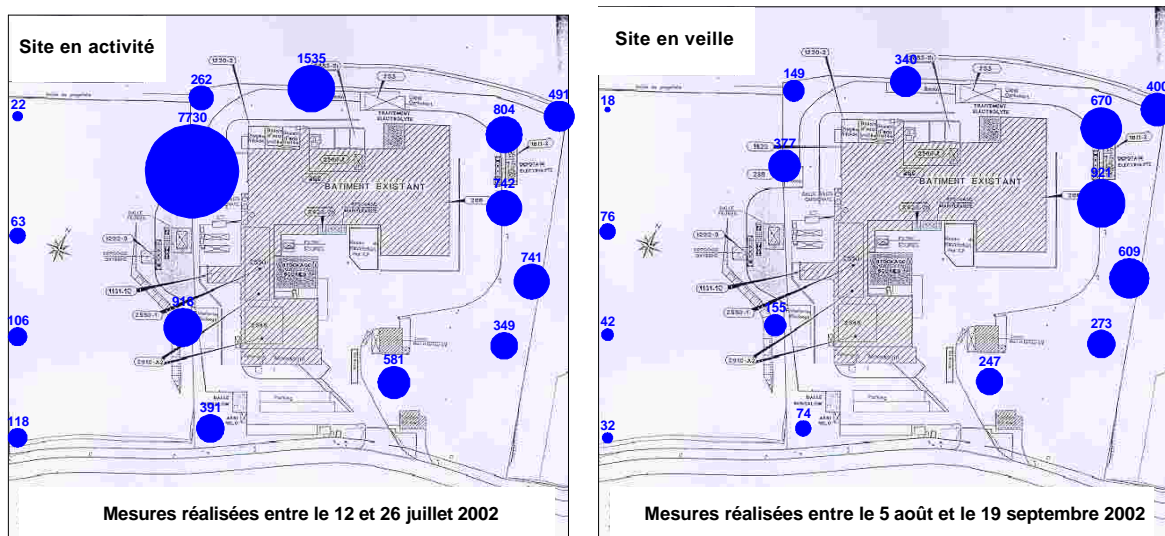


Figure 1 : Résultats de la campagne de 2002 (mg de Pb / kg de matières sèches)

Ces résultats ont permis à l'exploitant de disposer des informations nécessaires à une hiérarchisation des actions correctives à réaliser pour abaisser ses émissions diffuses de plomb.

Au vue de ces résultats satisfaisants en champ proche, une nouvelle campagne a été réalisée en 2003 portant sur l'utilisation de cette même technique en champ éloigné du même site (jusqu'à 2 km) et sur des métaux lourds complémentaires (cadmium, arsenic, baryum et antimoine). Par ailleurs, il a été cherché un support de substitution aux sphaignes naturelles qui sont traditionnellement utilisées dans la conception des moss-bag, mais qui se trouvent malheureusement dans des zones éloignées et bien souvent protégées (réserve naturelle).

Le plan d'expérience de cette deuxième campagne a été établi de façon à répondre à trois objectifs :

- Evaluer les qualités métrologiques (répétabilité et sensibilité) des moss-bag par rapport à des systèmes conventionnels de mesure des retombées (jauges "Bergerhoff") et étudier la possibilité d'utiliser un matériau alternatif pour leur conception (§ 7.1) ;
- Proposer un protocole d'interprétation de ce type de campagne prenant en compte la limite d'interprétation qualitative de ce type de capteur (§ 7.2) ;
- Cartographier les dépôts métalliques autour du site et comparer les résultats avec les prévisions de la modélisation des rejets canalisées (§ 7.3).

Les résultats de cette étude montrent que ces techniques ont leur place dans la boîte à outils des évaluateurs de la qualité de l'air, mais qu'il est fondamental d'en connaître le mode d'emploi et le périmètre d'utilisation.

4. LA BIOSURVEILLANCE

La biosurveillance se définit comme "l'utilisation des réponses à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour en suivre l'évolution".

Si les organismes vivants les plus divers peuvent être utilisés (ex. : mouches et détection de HAP [9]), les végétaux en sont les outils privilégiés. La diversité végétale offre un large panel d'organismes utilisables : Bryophytes, Lichens, et Plantes supérieures (plantes herbacées, feuilles et écorces d'arbres, choux...) qui sont employés spécifiquement ou non pour un grand nombre de polluants (ozone, oxydes d'azote, métaux lourds, HAP, dioxines, pesticides...).

En général, on distingue deux principes de biosurveillance :

1. La biosurveillance dite **sensible**, qui utilise des organismes qui répondent au stress causé par la pollution. La mesure de cette sensibilité définit trois concepts :
 - le bio-marqueur qui se situe au niveau infra-individuel : altérations moléculaires, biochimiques, cellulaires ou physiologiques non visibles. Exemples : dégradation de l'activité enzymatique, ou modifications de la respiration, de la photosynthèse et des constituants cellulaires tels que la chlorophylle a et b, les protéines solubles [10] ;
 - le bio-indicateur qui se place au niveau individuel : altérations physiologiques, tissulaires ou morphologiques visibles. Exemple : apparition de nécrose de plants de tabac exposés à l'ozone [11] ;
 - le bio-intégrateur qui se situe au niveau de la population et/ ou de la communauté : variation densitaire, présence/absence d'espèces. Exemple : diagnostic éco-lichenique pour déterminer un indice de pureté atmosphérique [12].
2. La biosurveillance par **accumulation**, qui utilise des organismes qui ont la capacité de stocker les polluants dans leurs tissus (bioaccumulateurs) suite à des mécanismes de fixation et/ou de transfert. Le bioaccumulateur sert ici de matrice de dosage de différents polluants. Il doit répondre aux spécifications suivantes [13] :
 - accumuler le(s) polluant(s) et ce, sans disparaître;
 - fournir suffisamment de tissus pour l'analyse;
 - avoir un facteur de concentration suffisant pour pouvoir être analysé directement sans pré-concentration;
 - présenter une concentration tissulaire du polluant représentative du niveau de contamination de l'environnement.

On distingue principalement deux stratégies de mise en œuvre de la biosurveillance :

a) La première appelée **méthode *in situ*** (ou biosurveillance passive), utilise les organismes déjà présents sur le site (organismes indigènes. Elle a l'avantage d'être rapide. En effet, les végétaux ayant déjà été exposés aux polluants, il ne reste plus qu'à les collecter et à les analyser. On doit cependant veiller à ce qu'ils aient [13] :

- une distribution spatiale et une abondance suffisante pour être représentatifs de la zone étudiée,
- une saisonnalité compatible avec les objectifs de la campagne de mesure,
- un mode de collecte facile,

La densité et la localisation des emplacements de prélèvement devront répondre aux objectifs de l'étude. Les enquêtes à grande échelle couvrant de plus grands domaines exigeront évidemment plus d'emplacements que des études de sources ponctuelles d'émission. Pour ces dernières, les sites d'échantillonnage sont fréquemment choisis le long de transects ou de gradients par rapport à la source de pollution.

Cependant, l'utilisation d'espèces indigènes détermine bien souvent le nombre et la localisation des emplacements.

A l'emplacement de prélèvement, une certaine attention devrait être accordée au substrat, celui-ci pouvant affecter la composition élémentaire de l'espèce étudiée.

b) La seconde appelée **méthode des transplants** (ou biosurveillance active) emploie des organismes dit transplantés. Elle peut être utilisée par exemple lorsque la méthode *in situ* n'est pas envisageable (absence d'organismes correspondant aux critères de l'étude). Cette dernière nécessite plus de temps. En effet, il faut laisser le temps aux transplants (organismes provenant d'une zone « saine ») d'accumuler les polluants présents dans leur nouvel environnement, cette phase d'exposition pouvant-être plus ou moins longue selon le type d'organismes choisis et le polluant étudié.

La transplantation est une technique expérimentale où les organismes utilisés pour l'étude sont transférés d'un environnement non pollué (milieu dit 'sain' : zone rurale...) vers un site pollué ou suspecté de l'être. Cette alternative à la méthode *in situ* permet de palier aux problèmes suivants :

- L'absence d'espèces utilisables dans la zone d'étude (niveau de pollution trop élevé, absence d'habitats du fait de l'urbanisation ou de l'industrialisation),
- La mauvaise répartition d'une espèce qui ne permet pas un échantillonnage représentatif de la zone d'étude.

Mais l'avantage principal de la transplantation est qu'il permet un total contrôle du temps d'exposition. Pour exploiter les résultats obtenus par la méthode des transplants, les concentrations initiales en polluants (avant la phase d'exposition) doivent être déterminées. Celles-ci sont souvent retranchées aux concentrations après exposition pour calculer les quantités d'éléments déposées pendant la période d'exposition.

Le tableau 1 résume les caractéristiques propres à chacune de ces stratégies [14].

In Situ	Transplants
Les résultats peuvent être obtenus en quelques jours.	Les temps d'exposition des transplants sont plus longs (plusieurs semaines).
Les résultats démontrent la pollution des années précédentes.	Les résultats illustrent la pollution pendant la période d'exposition.
Les niveaux accumulés sont habituellement au-dessus des limites de détection (temps d'exposition plus long).	Les concentrations accumulées peuvent être indétectables sur une période d'exposition trop courte.
Faible surveillance, peu de risques de vandalisme.	Risques potentiels de vandalisme.
Coûts liés aux transports vers les sites de prélèvement et aux analyses chimiques.	Coûts supplémentaires relatifs aux matériaux et au temps de préparation des transplants avant exposition.
Manque potentiel d'échantillons indigènes pour obtenir une couverture géographique suffisante.	La densité des points de prélèvement, le nombre de transplants et les conditions d'étude sont contrôlées.
Taux de dépôt de pollution difficiles à estimer	Les taux de dépôt sont calculés à partir du temps d'exposition qui est contrôlé.
Les concentrations reflètent les influences d'autres facteurs tels que l'âge de la plante, la teneur en métal du substrat et la contamination locale.	Les concentrations de polluant dans les transplants peuvent être plus directement liées à la pollution atmosphérique.
Les plantes peuvent être soumises à un stress ou subir des changements de morphologie/physiologie, qui affectent l'absorption (exposition à certains polluants sur le long terme).	Les transplants sont originaires d'environnements 'propres'.

Tableau 1 : Comparaison in situ/transplants

Les utilisations de ce type de capteur sont nombreuses et variées :

- Estimation des retombées atmosphériques de métaux à différentes échelles : l'air intérieur de locaux (Raush C¹), au niveau local (dans les parcs de Moscou [15]), national (France : programme ADEME [1]) et international (en Europe [16]) ;
- Estimation de l'impact autour d'infrastructures routières [17] ; études de la qualité de l'air en zones urbaines [4, 18]
- Estimation de l'impact d'une installation (suivi de la contamination par le mercure autour d'une usine de production de chlore [20-22] ; biosurveillance des métaux lourds autour d'une centrale électrique fonctionnant au fioul [23], autour d'usines de production de mercure [24, 25],

¹ Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, équipe Bryologie. Communication personnelle

- Etudes préliminaires (cartographie) en vue d'études classiques ultérieures pour localiser judicieusement les futurs points de prélèvements (pluviomètres, échantillonneurs d'air...) [26]. Identification des sources atmosphériques de métaux lourds par le biais de lichens [27] ou de mousses [28].
- Etudes rétrospectives (utilisation des sphaignes d'un herbier comme archives du dépôt atmosphérique du plomb [29]).

Pour une présentation plus complète de la biosurveillance, nous recommandons la lecture de l'ouvrage de Jean-Pierre Garrec et Chantal Van Haluwyn [30] qui décrit avec pragmatisme l'ensemble de ces techniques et leurs domaines d'application.

5. PRESENTATION DU SITE

5.1 ACTIVITE

Le site est spécialisée dans la fonderie et l'affinage du plomb à partir de batteries usagées et de sous-produits de l'industrie du plomb. La production est de 25 000 tonnes de plomb affinées par an.

Le site est soumis à autorisation au titre de la législation sur les installations classées pour la protection de l'environnement.

Sur le site, les batteries sont réceptionnées en vrac puis triées : les batteries nickel-cadmium sont retirées des lots et réexpédiées vers les fournisseurs (le site n'a pas pour vocation de retraiter ce type de batterie qui génèrent des nuisances particulières). L'ensemble des opérations est réalisé sur le site dans une halle couverte avec récupération des jus (électrolytes), ceux – ci étant dirigés gravitairement vers la station de neutralisation.

Après un période transitoire de stockage, les batteries sont envoyées dans une autre usine pour être broyées. Le plomb récupéré est réexpédié sur le site où il est fondu et réduit dans trois fours rotatifs équipés de hottes aspirantes.

Les charges contiennent 17 à 25 tonnes de plomb métallique et en pâte, des fines de plomb métallique en fût, les fines de filtration qui sont mélangées à l'eau pour former une pâte, des adjuvants de combustion (charbon), des adjuvants pour la réduction des oxydes et des sulfates qui génèrent des scories (carbonates de soude, battitures de fer,...)

En fin de cycle de fonte, le four est vidé dans des poches d'une capacité de 10 t chacune.

Ensuite le plomb part à l'affinage. Cette opération est réalisée dans 7 cuves équipées de systèmes d'aspirations des poussières et vapeurs diverses. Le titrage peut être corrigé par ajout ou retrait de métaux divers (cuivre, étain, antimoine...). Le plomb est ensuite coulé en lingot puis stocké avant expédition. Les scories sont stockées dans un hall spécifique avant d'être évacuées du site par camion.

5.2 OCCUPATION DES SOLS A PROXIMITE DE L'USINE

L'usine est située dans une zone industrielle. Le site est bordé au sud par une rivière, au nord par la voie ferrée et est entouré, dans les autres directions par des sites industriels.

Dans un rayon de 500m, on trouve à l'ouest et à l'est, la zone industrielle. Au sud, au delà de la rivière, des champs cultivés et quelques prés (avec quelques exploitation d'élevage bovin). Au nord de l'usine, on trouve quelques prés et une dominance de cultures de blé, maïs...

Après 1 km, le terrain est constituée de bois au sud (avec exploitation bovine et maraîchage), bois et cultures au nord, zone à caractère urbain à l'est et à l'ouest (figure 2).

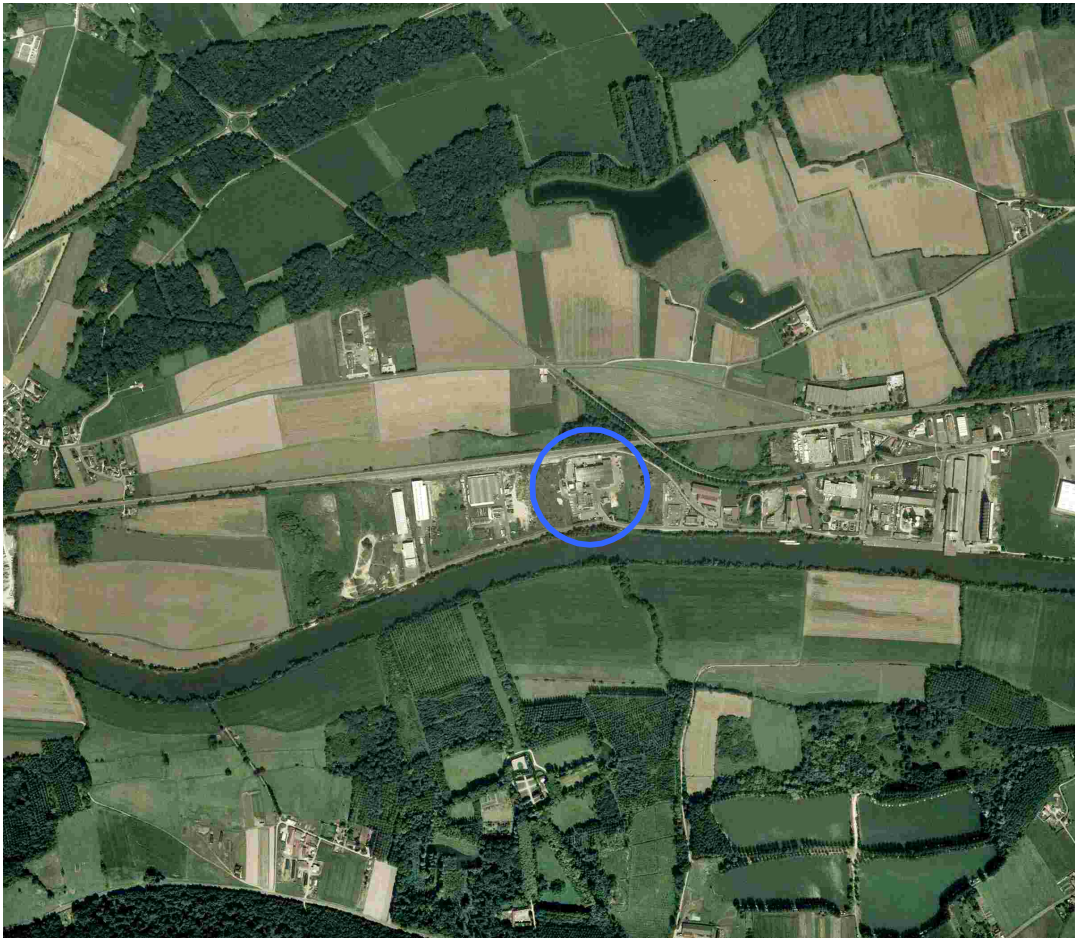


Figure 2 : Photo aérienne du voisinage du site (cercle)

5.3 REJETS ATMOSPHERIQUES

Les rejets métalliques sont essentiellement composés de plomb (communication de l'exploitant). D'après le retour d'expérience de l'INERIS d'autres métaux sont susceptibles d'être émis par l'activité du site. Nous compléterons donc la liste des traceurs étudiés par le cadmium, le baryum, l'antimoine et l'arsenic.

Au cours de l'année 1998, le site a fait évaluer l'impact de ses émissions atmosphériques. Dans ce cadre, une modélisation des rejets canalisés de l'usine a été réalisée par un bureau d'études. Elle a permis de déterminer les courbes d'iso-valeurs des concentrations de plomb calculées à partir des rejets moyens de l'usine (figure 3).

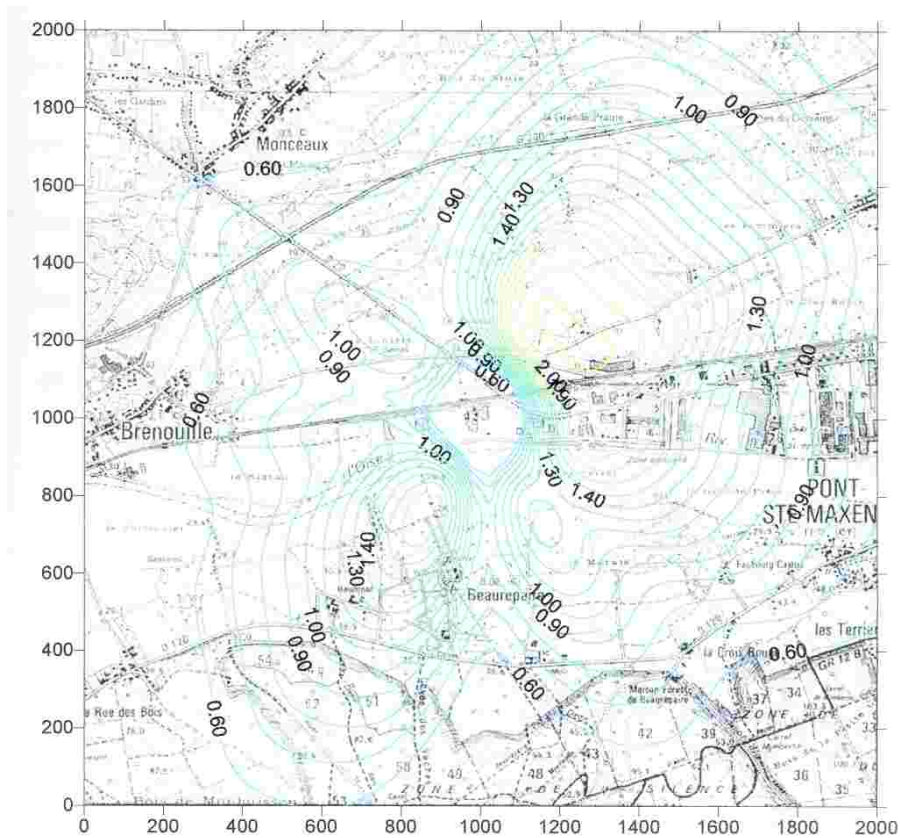


Figure 3 : Concentrations de plomb (centième de $\mu\text{g}/\text{m}^3$) – Position du site (1000 ;1000).

6. MATERIELS ET METHODES

6.1 MOSS-BAG

Les mousses utilisées sont de type Sphaignes. Elles se comportent au niveau de leurs parois extracellulaires comme des résines échangeuses d'ions, c'est à dire qu'elles possèdent de nombreux sites anioniques qui vont facilement piéger les cations.

La principale difficulté opérationnelle lorsque l'on travaille avec ce type de matériel est l'approvisionnement. Les Sphaignes, du fait de l'écosystème particulier qu'elles abritent, sont souvent des espèces protégées. Nous avons donc testé la possibilité d'utiliser des Sphaignes de culture utilisées dans l'horticulture. Elles proviennent du Chili où elles sont séchées puis coupées en morceaux de 15cm après leur récolte, pour être ensuite conditionnées et expédiées. Nous l'identifierons "Chili" dans le reste de l'étude.

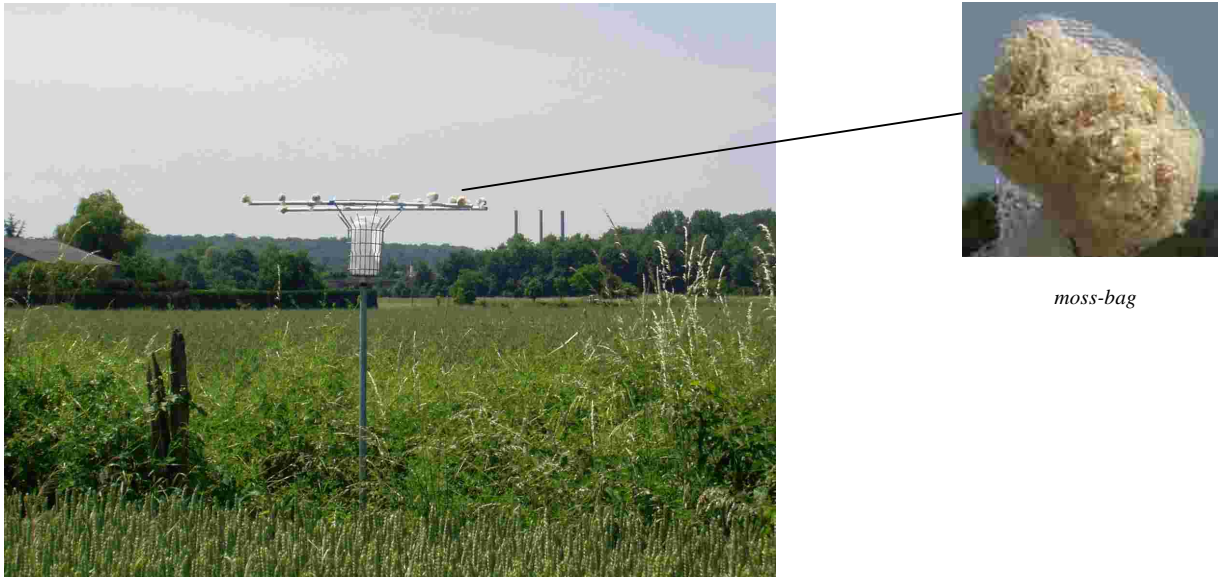
Les résultats obtenus avec ce matériel sont comparés avec ceux obtenus avec une Sphaigne collectée vivante dans son environnement naturel (*Sphagnum papillosum*).

Elle a été ramassée en Forêt de Coye (forêt du domaine de Chantilly) avec l'autorisation de l'ONF. La zone de prélèvement est éloignée de toute activité anthropique polluante. Nous l'identifierons "Coye" dans le reste de l'étude.

6.1.1 Préparation

Tous les récipients, ustensiles en plastique sont rincés au préalable à l'acide nitrique dilué à 1%, puis à l'eau dé-ionisée. Pendant toutes les opérations (récolte, traitement, exposition...) les sphaignes et les moss-bag sont manipulés à l'aide de gants en plastique sans talc. Les sphaignes ramassées (Coye) sont placées dans des sachets en plastique hermétiques, puis stockées à 4°C. Les sphaignes Chili étaient directement prélevées dans le conditionnement du fournisseur.

Les sphaignes sont nettoyées (élimination des vieilles sphaignes, nécrosées, des autres végétaux, des débris, des insectes...) puis coupées en morceaux de 5-6 cm. Les brins sont lavés à l'eau dé-ionisée puis à l'acide dilué (HNO₃ à 1%). Après un dernier rinçage à l'eau déionisée, les mousses sont séchées à l'air libre (salle blanche) jusqu'à complète déshydratation. Environ 0,4 g (poids sec) de mousse sont disposés dans un filet en nylon (mailles de 2 mm x 2 mm) de manière à former une sphère d'un diamètre compris entre 2,5 et 3 cm. Les moss-bag sont ensuite placés dans des sachets en plastique hermétique afin d'éviter toute contamination éventuelle avant exposition. Les moss-bag seront attachés à environ 1,70 m du sol (figure 4).



En arrière plan à droite, les trois cheminées de 37 mètres de haut du site.

Figure 4 : Exemple d'équipement d'un point de prélèvement (ici B) en moss-bag (12) et jauge (1)

6.1.2 Traitement post-exposition

Les moss-bag sont collectés dans des flacons en plastiques propres préalablement rincés à l'eau dé-ionisée. Les échantillons sont déshydratés dans une étuve.

La totalité de l'échantillon est analysé, ce qui permet de s'affranchir d'une mauvaise répartition de l'analyte dans l'échantillon.

L'ensemble du moss-bag est déversé dans un matras puis minéralisé au four micro-ondes dans une solution d'acide nitrique à 65% (suprapur).

6.2 JAUGES DE "BERGERHOFF"

Ce sont des collecteurs qui recueillent les retombées atmosphériques totales. De forme cylindrique, le collecteur est un flacon à très large ouverture ($\varnothing \sim 9$ cm) ouvert en surface et d'une capacité de ~ 2 litres. Le matériau choisi pour la mesure des métaux lourds est le polyéthylène haute densité.

Il collecte par gravité l'ensemble des retombées sèches collectées en absence de pluie, des matières insolubles et solubles contenues dans les eaux pluviales recueillies, des matières entraînées par les eaux pluviales et les matières redissoutes dans les eaux pluviales contenues dans le collecteur.

6.2.1 Préparation

Chaque flacon est rincé à l'acide nitrique dilué à 10%, puis à l'eau dé-ionisée, séché (salle blanche) puis rebouché avec son couvercle au laboratoire. Il est ouvert lors de son exposition sur le site. Les jauges seront fixées à environ 1,7 m du sol (figure 4).

6.2.2 Traitement post-exposition

L'intérieur de la paroi est rincé à l'eau dé-ionisée puis les jauges sont placées dans une étuve pour évaporation à sec. Les parois sont rincées avec une solution d'eau dé-ionisée acidifiée et le contenu est versé dans un matras. Son contenu est ensuite minéralisé au four micro-ondes.

6.3 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

Le positionnement des points de prélèvement autour du site a été choisi en fonction des zones de retombées déterminées par les précédents travaux de modélisation (cf. § 5.3 - figure 3).

Quatorze points de prélèvements équipés de capteurs de type moss-bag et de jauges ont été implantés dans un périmètre de 2 km autour du site (figure 5).



Figure 5 : Emplacement des quatorze points de prélèvement autour du site (cercle bleu)

Un témoin de chaque système de mesure a été également placé sur le site de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte à environ à 4 km au sud-ouest du site à l'écart de toute source d'émission de métaux lourds. Ce témoin va permettre d'évaluer le niveau de contamination de fond.

Le réseau de mesure a été densifié dans un périmètre de 500 m autour du site afin d'évaluer l'éventuel impact des émissions diffuses.

Afin de calculer la répétabilité de chacun des systèmes de mesure, 6 moss-bag et 6 jauges ont été exposées en parallèle sur des zones attendues de fortes (point C) et de faibles retombées (point K) (figure 3).

La campagne a duré un mois (du 03/06/03 au 04/07/03). Pendant cette période, certains des moss-bag ont été exposés sur une durée plus courte de quinze jours (du 03/06/03 au 19/06/03) afin d'évaluer la durée d'intégration minimale nécessaire à une bonne qualité des résultats. Les deux durées d'exposition seront distinguées par le formalisme J+15 et J+30 dans le reste du document.

Pendant toute la durée de la campagne, les paramètres de dispersion atmosphérique (force et direction du vent à 10 mètres de hauteur, pluviométrie et température au sol), ont été obtenues grâce à l'implantation d'une station de mesure sur le site industriel.

Sur chaque point de prélèvement, trois moss-bag par origine (Coye et Chili) et par durée (J+15 et J+30) étaient exposés afin de donner une bonne estimation de la concentration moyenne par métaux.

Pour chaque système de mesure, des blancs de site ont également été réalisés. Ce sont des échantillons qui ont subi toutes les manipulations sans jamais être exposés sur le terrain. Ceci permet d'évaluer les contaminations initiales mais aussi celles susceptibles de se produire à chaque étape du protocole : prélèvement, traitement pré-exposition, transport, manipulation, traitement post-exposition, analyses.

Au total 204 moss-bag et 25 jauges seront exposées pendant la campagne.

6.4 ANALYSES

En fonction des concentrations attendues dans les différents échantillons, deux techniques analytiques ont été utilisées (tableau 2) : ICP-AES (Spectrophotomètre d'émission atomique couplée à un plasma induit) pour les fortes concentrations et ICP-SM (Spectromètre de masse couplé à un plasma induit) pour les faibles concentrations. Une analyse semi-quantitative en ICP-AES a été réalisée sur certains échantillons afin d'orienter le choix de la technique analytique.

Arsenic Baryum Cadmium Antimoine	Moss-bag type "Chili" et "Coye"				Jauges	
	15 jours		30 jours		30 jours	
	ICP-AES	ICP-SM	ICP-AES	ICP-SM	ICP-AES	ICP-SM
A		X		X		X
B		X		X		X
C		X		X		X
D		X		X		X
E		X		X		X
F*	X		X			X
G*	X		X			X
H*	X		X			X
I*	X		X			X
J		X		X		X
K		X		X		X
L		X		X		X
M		X		X		X
N		X		X		X
Témoin		X		X		X
Blanc de site		-		X		X**

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

** Résultats non disponible pour le baryum.

Plomb	Moss-bag type "Chili" et "Coye"				Jauges	
	15 jours		30 jours		30 jours	
	ICP-AES	ICP-SM	ICP-AES	ICP-SM	ICP-AES	ICP-SM
A		X	X		X	
B		X	X		X	
C		X	X		X	
D		X	X		X	
E		X	X			X
F*	X		X			X
G*	X		X			X
H*	X		X		X	
I*	X		X		X	
J		X	X		X	
K		X	X		X	
L		X	X		X	
M		X	X			X
N		X	X			X
Témoin		X		X		X
Blanc de site		-		X		X

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Tableau 2 : Techniques analytiques utilisées

7. RESULTATS ET DISCUSSIONS

7.1 QUALITE DE LA MESURE

7.1.1 Limite de quantification analytique

La limite de quantification analytique (LQa) correspond à la plus petite concentration que l'on peut quantifier avec sûreté comme étant différente du blanc. En ICP-SM, la LQa a été calculée à partir des résultats obtenus sur le blanc de matrice, en ICP-AES, lors de l'étude de la linéarité. Ces deux méthodes sont conformes à la norme AFNOR XP T 90-210 (décembre 99).

ICP-SM

Les blancs sont des solutions contenant 6 ml d'acide nitrique (65% suprapur) avec quelques millilitres d'eau dé-ionisée qui suivent tout le protocole analytique. Quatre blancs ont été préparés, puis analysés sur une gamme étalon allant de 0 à 25 µg/l. Pour chaque élément analysé, la moyenne (\bar{x}) et l'écart-type (s) des concentrations obtenues ont été déterminées.

$$LQa = \bar{x}_{Blancs} + 10\sigma_{Blancs}$$

ICP-AES

La LQa a été calculée à partir de l'étude de la linéarité, qui prend en compte les résultats en intensité (I) de blancs réactifs. Elles ont été calculées à partir d'une gamme étalon d'une solution multi-élémentaires allant de 0 à 1mg/L.

$$LQa = 10 \times (aI + b)$$

Les limites obtenues sont données dans le tableau 3.

Eléments	ICP-MS	ICP-AES
Pb	0,26	73
Sb	0,27	25
Ba	1,84	4
Cd	0,5	6
As	2,91	15

Tableau 3 : LQa en µg/l par technique analytique

7.1.2 Résultats des mesures

L'ensemble des résultats sont reportés dans les tableaux 4 à 6. Les valeurs obtenues sans prise en compte de la LQa sont fournies en annexe.

Nous constatons que les concentrations d'arsenic obtenues sur la plupart des points de prélèvements sont inférieures à la LQa. La limite de quantification aurait pu être abaissée en ayant recours à une analyse par absorption atomique four graphite des échantillons. En effet en ICP-SM, il existe une interférence au niveau de la bande 75 entre Cl_{35} et Ar_{40} .

Pour le cadmium, les points ayant une concentration inférieure à la LQa correspondent tous à des points éloignés de la source de pollution étudiée (point A, témoin et blanc de site). Ceci est donc sans conséquence sur l'interprétation des résultats.

Arsenic	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
D	<LQ	0,44	<LQ	0,63	<LQ
E	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
F*	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,69
G*	2,24	4,96	2,65	6,16	12,71
H*	<LQ	<LQ	<LQ	2,44	4,31
I*	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,39
J	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
K	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
M	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N	<LQ	<LQ	0,44	0,46	<LQ
Témoin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Blanc de site	-	<LQ	-	<LQ	<LQ

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

<LQ : signifie que l'ensemble des répliqués était en-dessous de la limite de quantification.

Cadmium	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	<LQ	0,07	<LQ	0,11	<LQ
B	0,07	0,22	0,10	0,36	0,48
C	0,12	0,46	0,16	0,49	1,30
D	0,31	1,24	0,40	1,80	3,47
E	0,25	0,40	0,38	0,44	1,37
F*	7,61	13,27	9,64	18,65	33,12
G*	4,97	17,81	6,11	22,83	46,89
H*	1,36	3,94	1,74	5,51	9,27
I*	0,88	3,46	1,10	5,05	45,55
J	0,27	0,61	0,44	0,81	1,57
K	<LQ	0,09	0,11	0,15	0,72
L	0,13	0,35	0,16	0,56	3,17
M	<LQ	0,15	0,10	0,18	1,41
N	0,06	0,09	0,09	0,14	0,75
Témoin	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	<LQ
Blanc de site	-	<LQ	-	<LQ	<LQ

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

<LQ : signifie que l'ensemble des répliqués était en-dessous de la limite de quantification.

Tableau 4 : Résultats d'analyses (Arsenic, Cadmium)

Baryum	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour 30 jours
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	
A	2,1	2,2	2,5	3,5	5,3
B	2,0	3,0	2,9	4,2	3,8
C	2,0	3,1	2,9	3,5	4,3
D	2,3	3,5	3,2	4,8	5,3
E	2,6	3,6	3,7	4,6	5,7
F*	4,7	6,4	6,8	9,0	11,5
G*	7,4	17,9	10,6	24,4	24,6
H*	4,5	6,2	5,3	9,4	7,7
I*	3,2	3,7	3,7	6,4	11,2
J	2,5	2,3	3,2	4,5	4,1
K	2,1	2,4	2,8	3,4	5,2
L	1,8	2,2	2,3	3,6	5,4
M	2,0	1,9	3,2	2,8	3,2
N	2,6	4,3	3,9	5,7	10,9
Témoin	1,9	2,5	2,5	3,4	6,4
Blanc de site	-	1,4	-	1,7	ND

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Plomb	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour 30 jours
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	
A	8,5	23,5	10,6	35,2	<LQ
B	16,5	59,5	20,4	88,2	88,3
C	34,9	115,2	40,4	144,3	314,8
D	108,8	410,3	136,3	637,9	962,1
E	63,8	105,2	81,4	116,9	256,9
F*	1543,5	2517,9	1998,6	3468,1	8988,4
G*	2895,0	8776,1	3795,0	11725,7	17114,7
H*	554,1	1348,2	709,4	1978,8	3262,1
I*	283,2	1091,8	346,0	1567,7	9155,3
J	76,5	154,7	135,0	241,7	320,3
K	8,9	22,8	10,4	35,3	87,7
L	27,1	77,3	29,0	118,2	640,7
M	8,6	48,7	10,7	51,2	352,3
N	10,9	24,2	14,0	27,5	124,8
Témoin	2,2	5,9	3,6	7,3	19,5
Blanc de site	-	1,7	-	1,9	0,4

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

<LQ : signifie que l'ensemble des répliqués était en-dessous de la limite de quantification.

Tableau 5 : Résultats d'analyses (Baryum, Plomb)

Antimoine	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour	
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours
A	0.18	0.42	0.50	0.93	1.11	
B	0.28	0.88	0.67	1.57	1.42	
C	0.53	1.77	0.88	2.16	3.07	
D	1.44	4.76	2.20	6.98	9.03	
E	0.84	1.57	1.44	1.85	2.71	
F*	17.86	25.02	22.82	32.51	35.28	
G*	24.14	74.30	32.17	96.83	126.46	
H*	10.21	25.78	12.40	34.59	33.79	
I*	3.85	9.17	5.12	13.34	55.10	
J	1.17	2.56	2.11	3.81	3.76	
K	0.20	0.37	0.57	0.82	1.60	
L	0.38	0.89	0.81	1.54	2.85	
M	0.17	0.50	0.62	0.97	2.01	
N	0.22	0.49	0.67	0.91	1.73	
Témoin	0.13	0.30	0.44	0.61	0.87	
Blanc de site	-	0.10	-	0.42	0.39	

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Tableau 6 : Résultats d'analyse (Antimoine)

7.1.3 Pertinence du protocole analytique

7.1.3.1 Moss-bag

L'analyse de matériaux de références, dont les concentrations sont certifiées, permet d'évaluer la justesse du protocole analytique. Ces derniers ont été choisis de façon à avoir une matrice aussi proche que possible de celles des mousses utilisées sur le terrain (tableau 7). Ils ont été analysés suivant le même protocole analytique que les mousses exposées sur le terrain.

Afin de pouvoir comparer les concentrations massiques des matériaux de référence aux limites de quantification analytique (tableau 3), elles ont été converties en concentration volumique afin d'estimer le niveau des concentrations équivalentes dans les solutions de minéralisation².

² $C_{\mu\text{g/l}} = C_{\text{mg/kg}} \times m \times 1000/V$, avec m (masse moyenne pesée en matière sèche) =0,2g et V=50ml.

Elément	IAEA 140 (fucus)	BCR 482 (lichen)
As	44,3 mg/kg +/- 2,1 (4.7%) ~177 µg/l	0,85 mg/kg +/- 0,07 (8.2%) ~3,4 µg/l
Cd	0,537 mg/kg +/- 0,037 (6.8%) ~2,14 µg/l	0,56 mg/kg +/- 0,02 (3.6%) ~2,24 µg/l
Pb	2,19 mg/kg +/- 0,28 (12.8%) ~8,76 µg/l	40,9 mg/kg +/- 1,4 (3.4%) ~163 µg/l
Ba*	20,2 mg/kg ~80,8 µg/l	-
Sb	0,103 mg/kg +/- 0,022 (21.3%) ~0,41 µg/l	-

* Valeur indicative : intervalle compris entre 11,4 – 29 mg/kg

Tableau 7 : Valeurs certifiées des matériaux de référence (mg/kg)

Les résultats obtenus (tableau 8) montrent que pour :

- l'arsenic et le cadmium, le protocole analytique est bien adapté pour le domaine de concentrations rencontrées sur le terrain.
- le baryum, le protocole analytique donne des réponses qui sont comprises dans l'intervalle de la valeur indicative ; cependant les concentrations mesurées sur le terrain sont quatre fois plus faibles.
- le plomb, le protocole analytique donne des réponses respectivement sous et sur évaluées ; cependant les concentrations mesurées sur le terrain se situent à des niveaux de concentration beaucoup plus importants.
- l'antimoine, le protocole analytique surévalue les teneurs du matériau de référence. Cependant cette concentration est 10 à 50 fois inférieure à celles mesurées sur le terrain.

ICP-MS	IAEA 140			BCR 482		
	Concentrations (mg/kg) Certifiées	Concentrations (mg/kg) Analysées	Ecart (%) / Ic (%)	Concentrations (mg/kg) Certifiées	Concentrations (mg/kg) Analysées	Ecart (%) / Ic (%)
As	44,3	51,1	15/5	0,850	0,901	6/8
Ba*	20,2	11,4	Dans intervalle	Non présent	-	-
Cd	0,537	0,504	6/7	0,560	0,539	3,8/3,6
Pb	2,19	2,34	7/13	40,9	34,4	16/3
Sb	0,103	0,363	252/21	Non présent	-	-

* Valeur indicative

<LQ : Quantité inférieure à la limite de quantification

ICP-AES	IAEA 140			BCR 482		
	Concentrations (mg/kg) Certifiées	Concentrations (mg/kg) Analysées	Ecart (%) / Ic (%)	Concentrations (mg/kg) Certifiées	Concentrations (mg/kg) Analysées	Ecart (%) / Ic (%)
As	44,3	40,9	8/5	0,850	<LQ	-
Ba*	20,2	12,2	Dans intervalle	Non présent	-	-
Cd	0,537	<LQ	-	0,560	<LQ	-
Pb	2,19	<LQ	-	40,9	49,1	20/3
Sb	0,103	<LQ	-	Non présent	-	-

* Valeur indicative

<LQ : Quantité inférieure à la limite de quantification

Ecart : Ecart entre la valeur certifiée et le résultat d'analyse

Ic : Intervalle de confiance donnée sur la concentration du matériau de référence.

Tableau 8 : Comparaison concentrations certifiées avec les résultats d'analyse

Conclusion

Le protocole analytique permet de quantifier avec un écart maximum de 20% les quantités de métaux sur des matériaux de référence. Pour l'antimoine, l'écart est beaucoup plus important. Cependant les tests ayant été réalisés sur des matériaux de référence dont la concentration est très faible, il est probable que l'écart est moindre dans le domaine des concentrations mesurées sur le terrain.

7.1.3.2 Jauges

Deux solutions de 50 ml de concentrations connues en baryum, cadmium, arsenic, plomb et antimoine ont été préparées. Elles ont été versées dans deux jauges propres et ont suivi l'ensemble du protocole analytique (cf. § 6.2). Les concentrations de références sont supérieures aux limites de quantification de la méthode analytique utilisée (ICP-SM). Les dépôts surfaciques correspondant sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés lors de la campagne de mesure.

Les résultats obtenus (tableau 9) montrent que pour :

- l'arsenic, le plomb et l'antimoine, les écarts entre les concentrations de références et les valeurs mesurées varient en moyenne d'un facteur 6 pour une variation d'ordre 10 des concentrations de référence.
- le baryum et le cadmium, les écarts sont respectivement de 2% et 14%.

ICP-MS éq. µg/m ² /j µ/l	Concentrations de référence			
	~1,47	5,66	55,62	~14,62 55,94
As		6,54	57,13	
<i>Ecart</i>		16%	3%	
Ba		4,90	47,78	
<i>Ecart</i>		13%	14%	
Cd		5,55	54,94	
<i>Ecart</i>		2%	1%	
Pb		5,52	47,23	
<i>Ecart</i>		2%	15%	
Sb	5,83			45,00
<i>Ecart</i>	5%			20%

Tableau 9 : Comparaison entre concentrations de références et résultats d'analyse (jauges)

Conclusion

Compte tenu des concentrations mesurées sur le terrain, pour l'ensemble des métaux étudiés, le protocole analytique permet de mesurer avec un écart maximum de 16% les concentrations en métaux déposés dans une jauge.

7.1.4 Répétabilité

Les 6 moss-bag et 6 jauges exposés en parallèle sur les points C et K permettent de calculer un intervalle de confiance (IC) à 95% pour deux niveaux de concentrations (faible et fort). Cette IC correspond à l'intervalle comprenant avec une probabilité de 95% la valeur vraie de la moyenne (µ).

$$IC = t_{1-\alpha/2,\gamma} \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\bar{x} - IC \leq \mu \leq \bar{x} + IC$$

Avec ,

n : nombre d'échantillons (ici n=6)

*t*_{1-α/2,γ} : coefficient de Student, pour laquelle γ est le nombre de degré de liberté (γ = n - 1), et la probabilité 1-α/2.

\bar{x} : valeur moyenne des concentrations mesurées aux points C ou K

µ : valeur vraie de la concentration moyenne mesurée aux points C ou K

s : écart type des concentrations mesurées aux points C ou K

L'intervalle de confiance relatif, $\left(\frac{IC}{x} \times 100\right)$, a été calculé en chacun des points C et K pour chaque métal, pour chaque type de support et pour chaque durée d'exposition³.

Métal	Localisation	Moss-bag type "Chili"				Moss-bag type "Coye"				Jauges
		15 jours	30 jours	Moyenne	Variation	15 jours	30 jours	Moyenne	Variation	30 jours
As	C	13%	8%	10%	0,6	16%	10%	13%	0,6	24%
	K	26%	14%	20%	0,5	9%	13%	11%	1,4	20%
	Moyenne	19%	11%	15%		13%	11%	12%		22%
	Variation	2,0	1,7			0,6	1,4			0,9
Ba	C	13%	11%	12%	0,8	10%	6%	8%	0,6	7%
	K	25%	19%	22%	0,8	28%	7%	17%	0,3	15%
	Moyenne	19%	15%	17%		19%	7%	13%		11%
	Variation	1,8	1,7			2,6	1,1			2,2
Cd	C	21%	21%	21%	1,0	18%	10%	14%	0,6	18%
	K	26%	13%	19%	0,5	11%	23%	17%	2,2	38%
	Moyenne	24%	17%	20%		14%	16%	15%		28%
	Variation	1,2	0,6			0,6	2,3			2,1
Pb	C	13%	21%	17%	1,7	19%	15%	17%	0,8	23%
	K	7%	7%	7%	1,0	12%	23%	18%	1,9	6%
	Moyenne	10%	14%	12%		16%	19%	17%		15%
	Variation	0,5	0,3			0,7	1,5			0,3
Sb	C	16%	23%	19%	1,4	8%	11%	10%	1,3	17%
	K	17%	9%	13%	0,5	13%	7%	10%	0,5	15%
	Moyenne	17%	16%	16%		11%	9%	10%		16%
	Variation	1,0	0,4			1,5	0,6			0,8

Tableau 10 : Intervalles de confiance relatifs déterminés aux points C et K⁴

Les résultats obtenus (tableau 10) montrent que :

- pour chacune des techniques, l'intervalle de confiance varie avec la concentration, mais reste du même ordre de grandeur,
- l'ordre de grandeur de l'intervalle de confiance relatif est comparable à celui déterminé sur six réplicats de moss-bag pour le plomb et le cadmium [31], mais à des concentrations plus importantes qu'aux points C et K ($IC_{Relatif} = 17\%$ pour $\overline{x_{Pb}} = 1779 \mu\text{g} / \text{g}$, $\overline{x_{Cd}} = 77 \mu\text{g} / \text{g}$),
- la technique des moss-bag a un intervalle de confiance relatif sensiblement inférieur ou égal à celui de la technique des jauges,
- les moss-bag de type Coye présentent pour tous les métaux étudiés (sauf pour le plomb) un intervalle de confiance relatif inférieur ou égal à celui des moss-bag de type Chili.

³ Le premier calcul de l'IC relatif a donné des résultats très importants (77% pour les Moss-bag type "Chili", exposés 30 jours au point C). L'application d'un test de rejet de valeurs (Dixon), a permis d'identifier comme aberrants tous les résultats pour ces échantillons pour As, Ba, Cd et Sb. Les causes de ces écarts n'ont pu être identifiées.

⁴ Sans prendre en compte la LQa pour l'arsenic et le cadmium (Chili - J15 – Point K)

Conclusion

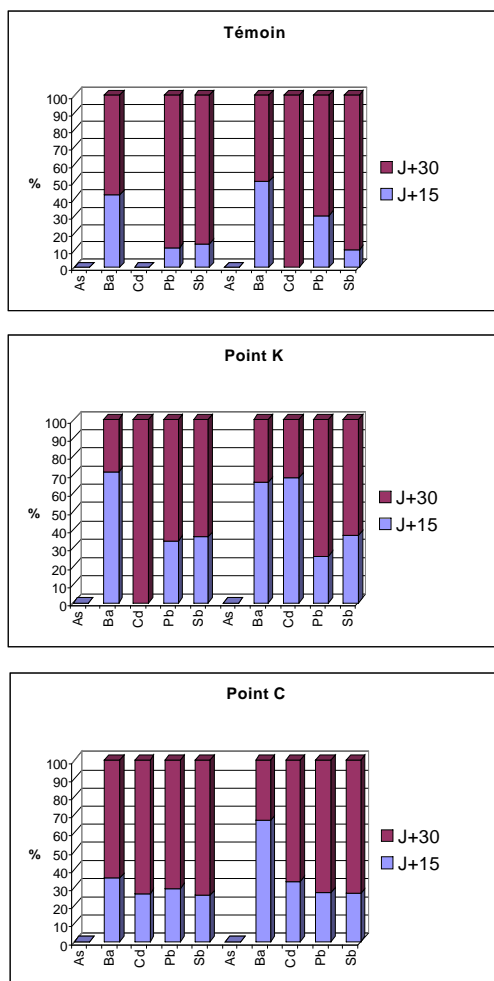
La répétabilité de la technique des moss-bag est de 15-20%, donc comparable à celle de la technique des jauges. Pour le plomb et le cadmium la répétabilité est constante dans les domaines de concentrations de cette étude. Nous appliquerons cette hypothèse à l'ensemble des métaux pour cette étude.

7.1.5 Durée d'exposition

Le calcul des rapports de concentrations moyennes⁵ entre les moss-bag exposés quinze jours (J+15) et trente jours (J+30) pour les différents éléments aux points C, K et témoin (figure 6) montre que :

- pour une période d'intégration donnée, les vitesses d'accumulation calculées pour les différents points et moss-bag sont équivalentes (sauf pour le cadmium),
- les vitesses d'accumulation ne sont pas constantes dans le temps ; pour le plomb et l'antimoine les concentrations mesurées à quinze jours sont comprises entre 1/10 et 1/3 des niveaux mesurés à trente jours, pour le baryum elles se situent entre 1/2 et 2/3,
- la variation des vitesses d'accumulation entraîne des différences de 20 à 80% sur la quantité théorique calculée avec une vitesse d'accumulation constante,
- une variation des émissions de la source industrielle n'est pas à l'origine du changement des vitesses d'accumulation puisqu'il est identique sur le point témoin qui n'est pas sous l'influence des émissions du site,
- pour le plomb, le baryum et l'antimoine une exposition de quinze jours suffit pour atteindre les limites analytiques de quantification sur l'ensemble des points, par contre pour le cadmium une exposition de trente jours est nécessaire pour disposer d'une quantité quantifiable au niveau du point témoin.

⁵ Les concentrations de métal présentes dans les blancs de site ont été retranchées aux concentrations des points C, K et témoin.



5 barres de gauche : Chili – 5 barres de droite : Coyo

Figure 6 : Rapports des concentrations moyennes des moss-bag exposés 15 et 30 jours

Conclusion

La vitesse d'accumulation des moss-bag varie avec la durée d'exposition. Cette variation est plus importante que l'écart de répétabilité, mais elle est équivalente au même moment sur l'ensemble des points (placés dans un environnement climatique comparable). Cette propriété intrinsèque des moss-bag rend donc délicate la comparaison des résultats de campagnes réalisées sur des durées différentes et peut-être même des périodes différentes.

Une campagne de mesure de quinze jours est suffisante pour évaluer les niveaux de plomb, d'antimoine et de baryum accumulés dans les moss-bag. Pour des bruits de fond faibles en cadmium, une exposition de 30 jours est préférable.

7.1.6 Intercomparaisons

En fonction de l'emplacement du point de prélèvement par rapport au site industriel, tous les moss-bag et les jauges ont été exposées à des niveaux de concentrations différents. L'étude de la corrélation de la réponse des différents systèmes de mesures permet d'en faire l'intercomparaison.

7.1.6.1 Coye / Chili

Le coefficient de corrélation (R) entre les mesures réalisées par les moss-bag de type Coye et Chili a été calculé pour les différentes durées d'exposition (tableau 11). Les quatre points de prélèvement installés dans le périmètre du site ont été exploités séparément du fait de teneurs mesurées trop importantes par rapport aux autres points de prélèvements.

Points hors site	As	Ba	Cd	Pb	Sb
Type Chili / Type Coye J+15	0.667	0.841	0.988	0.975	0.990
Type Chili / Type Coye J+30	0.815	0.846	0.996	0.996	0.991
Points sur site	As	Ba	Cd	Pb	Sb
Type Chili / Type Coye J+15	0.941	0.987	1	1	0.999
Type Chili / Type Coye J+30	0.984	0.999	0.997	1	1

Tableau 11 : Coefficient de corrélation (R) entre les différents types de moss-bag

On observe une très bonne corrélation ($R > 0.9$) pour le cadmium, le plomb et l'antimoine quelque soit le niveau d'exposition. Pour l'arsenic et le baryum, les résultats sont plus dispersés ($R = 0.7-0.8$) pour les points de prélèvement situés hors du site. Cette dispersion est probablement liée aux faibles niveaux mesurés (inférieurs à la limite de quantification pour l'arsenic). Pour l'ensemble des métaux, la corrélation semble⁶ être la meilleure pour de forts niveaux d'exposition (points usine) et elle n'est pas nettement améliorée par une durée d'exposition plus importante.

Les écarts de concentration ($\mu\text{g/g MS}$) entre les moss-bag de type Chili et Coye ne sont pas constant mais restent du même ordre de grandeur quelque soit le métal (figure 7). Les concentrations mesurées dans les moss-bags de type Coye sont sensiblement plus importantes que dans ceux de type Chili.

⁶ Ceci peut être également lié à un artefact mathématique du fait du nombre réduit de points de prélèvement dans le périmètre du site.

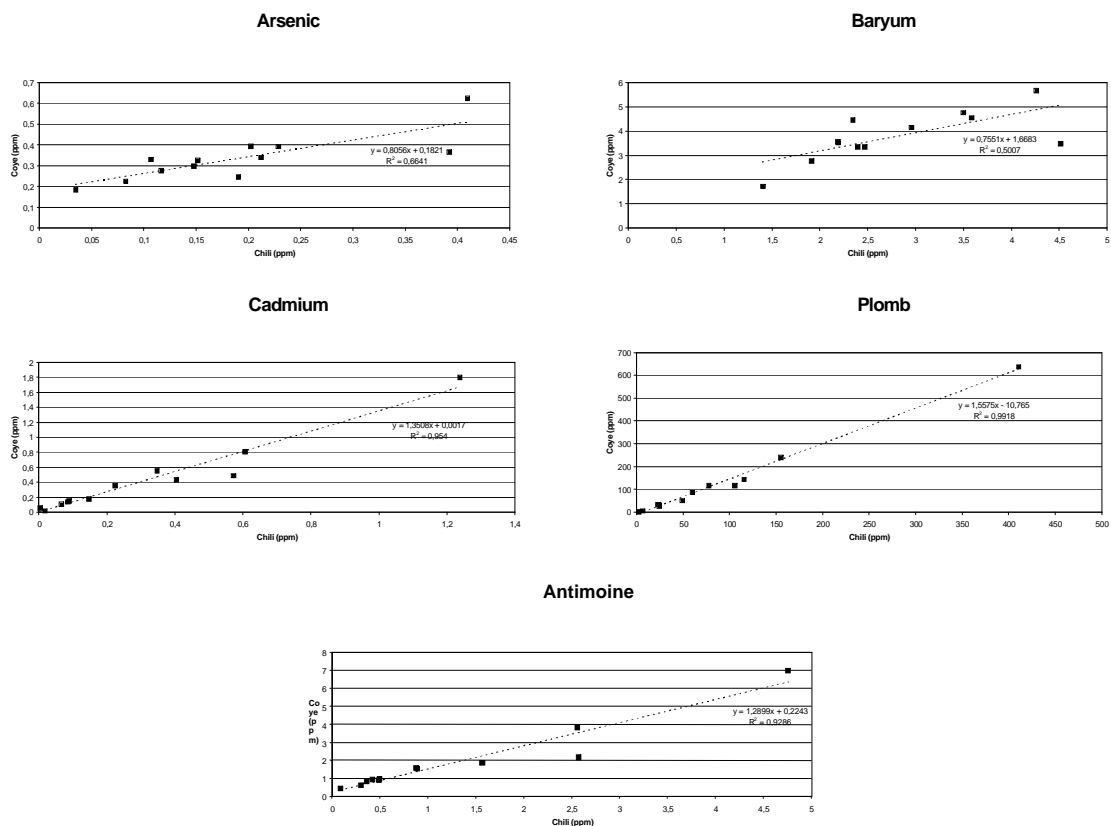


Figure 7 : Corrélations entre les moss-bag Chili et Coyer exposés 30 jours (hors site)

Une durée d'exposition plus courte ne modifie que très légèrement ces coefficients (tableau 12). Cette capacité d'accumulation plus importante des sphaignes Coyer peut s'expliquer par une meilleure qualité du matériau végétal qui contribue à une meilleure rétention des métaux par les sphaignes (présence plus importante de site d'échanges ioniques....).

Durée	Localisation	As	Ba	Cd	Pb	Sb
J15	Hors site	1.8	1.5	1.3	1.4	1.4
	Sur site	0.6	1.6	1.3	1.3	1.3
J30	Hors site	0.8	1	1.4	1.6	1.4
	Sur site	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3

Tableau 12 : Rapport des concentrations mesurées avec les moss-bag Chili et Coyer

Conclusion

Les moss-bag de type Coye sont légèrement plus sensibles que les moss-bag de type Chili mais les sphaignes cultivés reste une bonne alternative aux sphaignes «naturelles » pour la conception de moss-bag.

7.1.6.2 Moss-bag / Jauges

La corrélation entre les mesures réalisées avec les jauges et les moss-bag Chili est moins bonne que celle entre les différents type de moss-bag (figure 8).

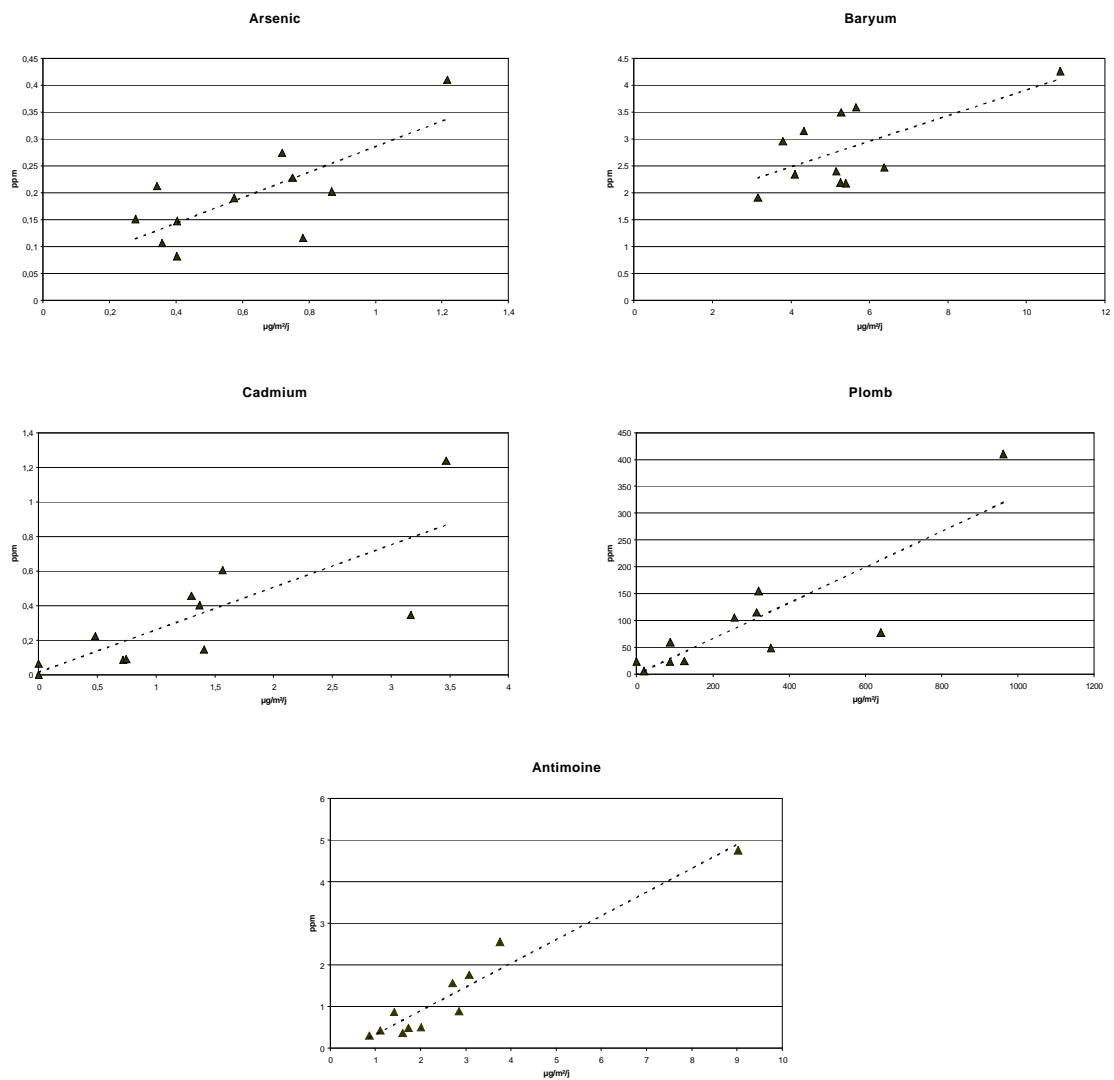


Figure 8 : Corrélations entre les moss-bag Chili et les jauges exposés 30 jours (hors site)

Les résultats relatifs aux quatre points de prélèvement installés dans le périmètre du site ont été exploités séparément du fait de teneurs mesurées trop importantes par rapport à ceux des autres points de prélèvements (tableau 13).

Points hors usine	As	Ba	Cd	Sb	Pb
Chili/jauge	0.745	0.663	0.738	0.965	0.847
Coye/jauge	0.741	0.664	0.770	0.969	0.845
Points usine	As	Ba	Cd	Sb	Pb
Chili/jauge	0.957	0.939	0.464	0.878	0.890
Coye/jauge	0.922	0.941	0.453	0.882	0.887

Tableau 13 : Coefficients de corrélation moss-bag / jauge

On observe une bonne corrélation ($R > 0.9$) des deux types de systèmes de prélèvement pour le cadmium, le plomb et l'antimoine. Pour le cadmium la qualité de la corrélation se dégrade lorsque l'on est à un niveau d'exposition important. Pour l'arsenic et le baryum, les résultats sont plus dispersés ($R = 0.5-0.7$) pour les points de prélèvement situés hors du site. Cette dispersion est probablement liée aux faibles niveaux mesurés (inférieur à la limite de quantification pour l'arsenic). Pour l'arsenic, le plomb et le baryum, la corrélation semble⁷ la meilleure pour de forts niveaux d'exposition (points usine).

La pente de la droite de corrélation augmente avec le niveau d'exposition. Cette discontinuité de la corrélation indique que les deux systèmes se comportent différemment à l'extérieur et à l'intérieur du site. Du fait d'une variation probablement importante de la granulométrie des immissions entre ces deux zones, on peut faire l'hypothèse que ce paramètre est à l'origine de cette différence (diamètre de coupure...).

Les moss-bag et les jauges sont soumis aux mêmes concentrations particulières de métaux dans l'air ambiant. Afin de comparer les quantités mesurées avec ces deux systèmes de mesure, les concentrations de métaux mesurées dans les moss-bag ($\mu\text{g/g}$ de MS) sont converties en $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{jour}$ pour être dans une unité comparable aux mesures réalisées avec les jauges⁸. Le ratio de ces quantités est supérieur à un (de 1.4 à 3.9) pour tous les éléments (figure 9). Les ratios obtenus pour les points sur site sont plus élevés de 5%.

⁷ Ceci peut être également lié à un artefact mathématique du fait du nombre réduit de points de prélèvement dans le périmètre du site.

⁸ Surface des moss-bag calculée avec un diamètre moyen de 2.75 cm.

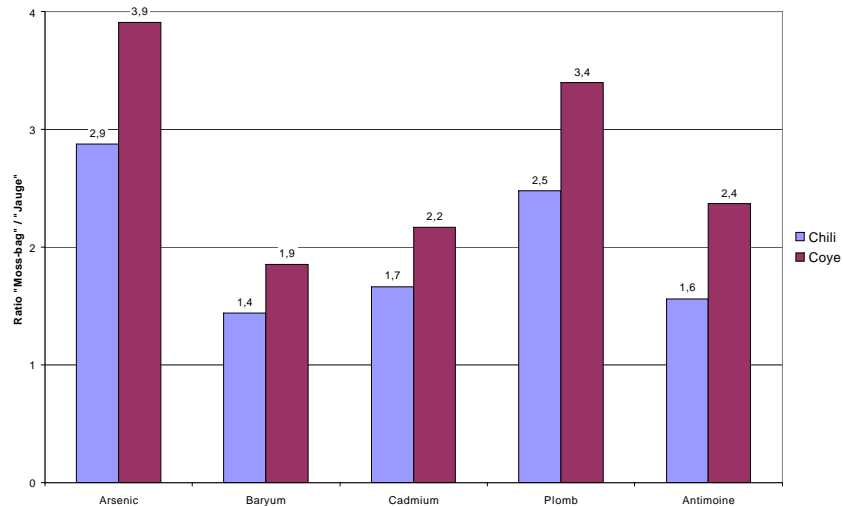


Figure 9 : Ratio des dépôts surfaciques « mesurés » par les moss-bag et les jauges

Ces résultats sont en contradiction avec la surface d'exposition des moss-bag qui est théoriquement plus réduite que la section d'ouverture des jauges ($\text{Surface}_{\text{Jauges}} = \sim 2.6 \times \text{Surface}_{\text{moss-bag}}$). En faisant l'hypothèse que les deux systèmes ont des diamètres de coupeur identique, il semble que les moss-bag ont une surface d'exposition qui se situerait en réalité entre 3 et 10 fois celle des jauges.

La plus grande efficacité des moss-bag est probablement le résultat d'une combinaison de deux facteurs.

D'une part, le réseau fibreux interne des mousses offre une surface d'échange importante aux particules qui passent au travers. Dans ce réseau, les particules sont mieux retenues sur les surfaces végétales (adsorption et/ou piègeage mécanique) que sur la surface plastique des jauges (phénomène de réentraînement).

D'autre part, comparativement aux jauges, on estime que les moss-bag collectent un spectre plus large de particules [8]. En effet, les jauges ne recueillent que les particules de taille supérieure à $5\mu\text{m}$ de diamètre [32] et les particules plus fines, sédimentant généralement par impaction [33], sont mieux retenues dans le réseau fibreux interne des mousses.

Ces deux facteurs compensent vraisemblablement les pertes de matières prélevées par les moss-bag (lessivage, agitation, problème d'adsorption des éléments traces métalliques sur le filet en nylon non analysé...).

Conclusion

Il existe une bonne corrélation entre les moss bag et les jauges. Elle s'améliore pour les zones proches du site (fortes concentrations et granulométrie). Les moss bag semblent être plus sensibles que les jauges.

7.2 METHODES D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons comparé les résultats des deux méthodes de mesures en répartissant les résultats par classes. Pour chaque durée d'exposition et type de capteurs, la largeur de chaque classe (L_c) est calculée grâce à l'intervalle de confiance relatif (IC) déterminé aux points C et K (tableau 10) et à la valeur maximum (V_{\max}) mesurée autour du site.

$$L_c = \frac{V_{\max}}{IC(\%)}$$

Exemple : Pour la mesure de plomb par les moss-bag de type Chili, après 30 jours d'exposition, la valeur maximale mesurée est de 410 ppm (point D – Cf. tableau 5) et la moyenne de l'intervalle de confiance relatif déterminée au point C et K est de 14%. Les résultats seront donc réparties dans 7 classes de 58 ppm de largeur.

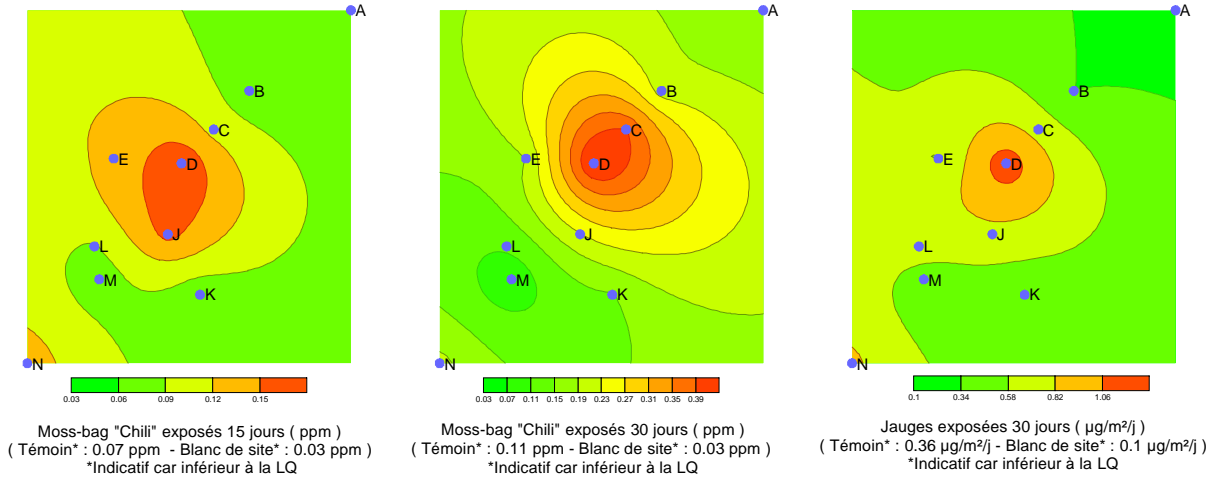
Cette approche permet d'éviter de distinguer des points qui sont identiques du point de vue métrologique (valeurs moyennes équivalentes compte tenu de l'intervalle de confiance).

Certains auteurs soustraient les résultats des "blancs de site" ou des "témoins" aux données brutes. Ici, afin de laisser une grande visibilité à l'interprétation des résultats, nous avons indiqué ces valeurs sans les soustraire. Ceci permet de toujours mettre en perspectives les résultats de mesure par rapport au bruit de fond et aux quantités apportées intrinsèquement par la technique de prélèvement et d'analyse. Ainsi, la valeur zéro de la première classe a systématiquement été prise égale à la valeur du blanc de site.

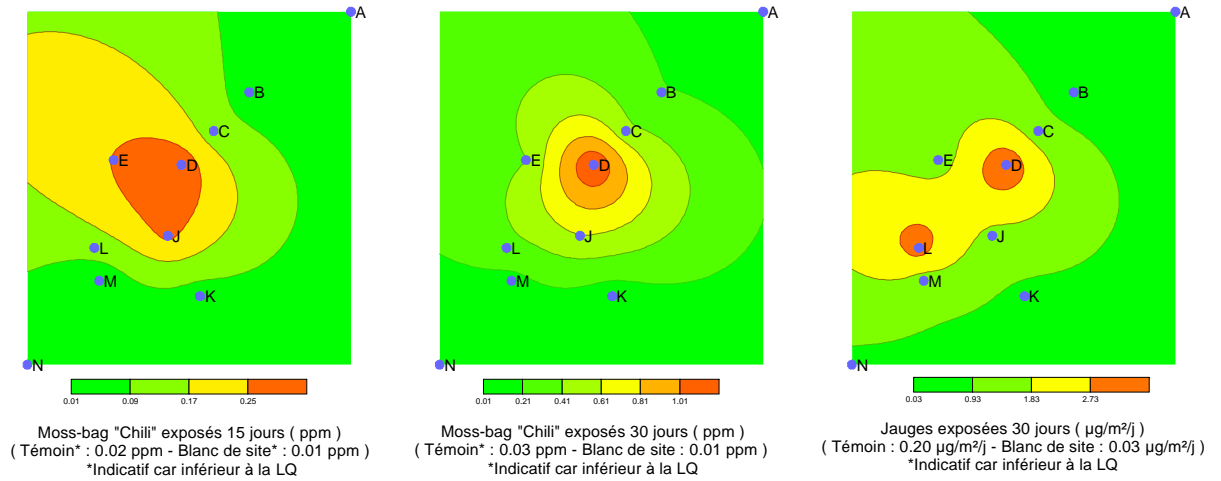
Cette méthode permet de localiser des niveaux de marquage différents et d'interpréter qualitativement les données sans ambiguïté. Afin de visualiser graphiquement les résultats, une méthode d'interpolation (Kriging) a été utilisée afin de générer des cartographies regroupant les points appartenant au même classe suivant des classes de couleur (figures 10 et 11).

Il est important de préciser que la typologie des couleurs n'est pas à mettre en relation avec des notions de risques, mais correspondant simplement à une hiérarchisation des zones d'impact. De plus, si le regroupement de points étant qualitativement identique est sans équivoque, les niveaux déduits par extrapolation aux points où aucun prélèvement n'a été réalisé est, compte tenu du faible nombre de points de prélèvement (10 autour du site), à utiliser avec prudence.

Arsenic



Cadmium



Baryum

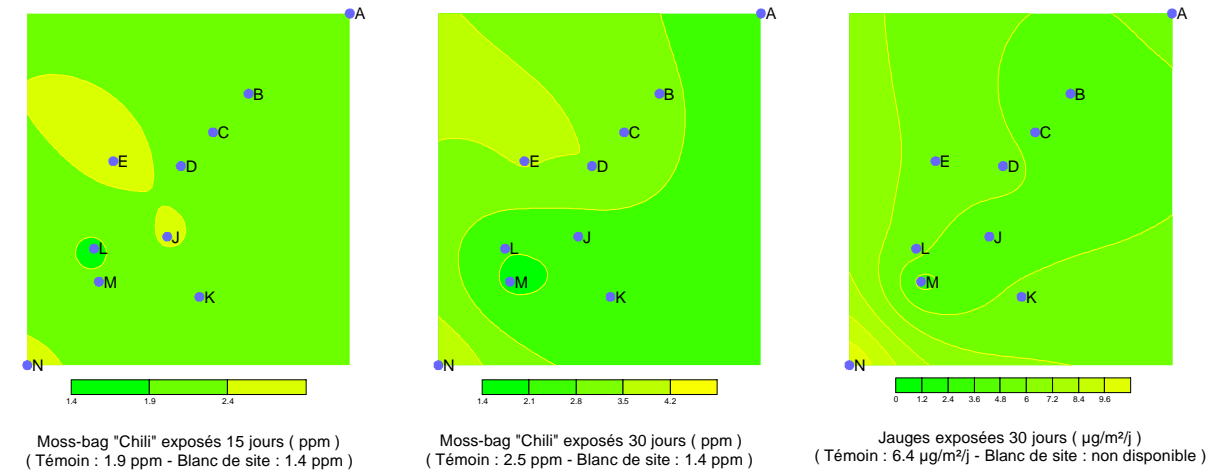
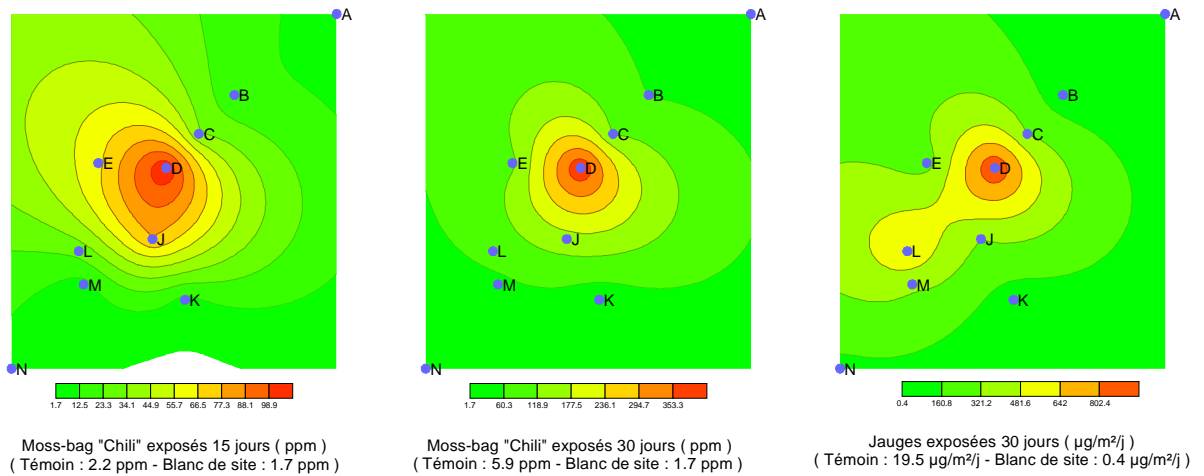


Figure 10 : Comparaisons des résultats des moss-bag Chili (As, Cd, Ba)

Plomb



Antimoine

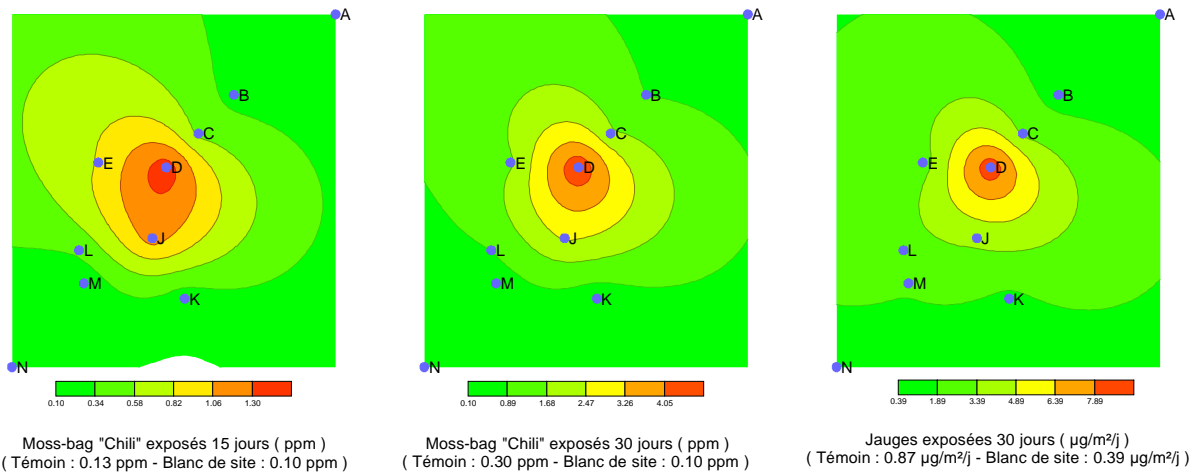


Figure 11 : Comparaisons des résultats des moss-bag Chili et des jauges (Pb, Sb)

Mis à part le cas du baryum et le point L pour le cadmium et le plomb, quelles que soient la durée d'exposition ou la méthode de prélèvement, la hiérarchisation des niveaux d'exposition des différents points est comparable.

Une campagne de mesure de quinze jours réalisée avec des moss-bag permet d'atteindre une hiérarchisation des points de retombées équivalente à celle déterminée au moyen de jauges.

Sur une durée d'exposition équivalente et pour tous les métaux, les moss-bag permettent d'obtenir une information plus fine (nombre de classes plus important) que les jauges, sauf pour le baryum. Ceci est directement lié à leur intervalle de confiance respectif $(IC(\%))_{Moss-bag} = IC(\%)_{Jauge}$.

7.3 CONNAISSANCE DES IMMISSIONS EN METAUX LOURDS AUTOUR DU SITE

L'objectif de cette partie de l'étude est d'utiliser l'information donnée par les moss-bag afin d'évaluer le périmètre d'impact des émissions atmosphérique de métaux lourds du site.

Nous comparerons les résultats des mesures réalisées sur le terrain avec les zones d'impact calculées par modélisation des émissions canalisées du site. Ceci, afin de nous permettre de distinguer une éventuelle contribution des émissions diffuses du site qui ne serait pas détectée par modélisation. Ce travail permettra d'évaluer l'intérêt de ce type d'approche, là où il est difficile de modéliser les immissions, faute de connaissance du terme source, notamment diffus.

L'ensemble des résultats sera traité sur un plan uniquement qualitatif et suivant la méthode décrite précédemment (cf. § 7.2).

Les conditions météorologiques présentant peu de différence entre les deux périodes successive de quinze jours de la campagne de mesure (figures 12, 13), nous limiterons donc l'exercice à la période d'exposition globale de 30 jours.

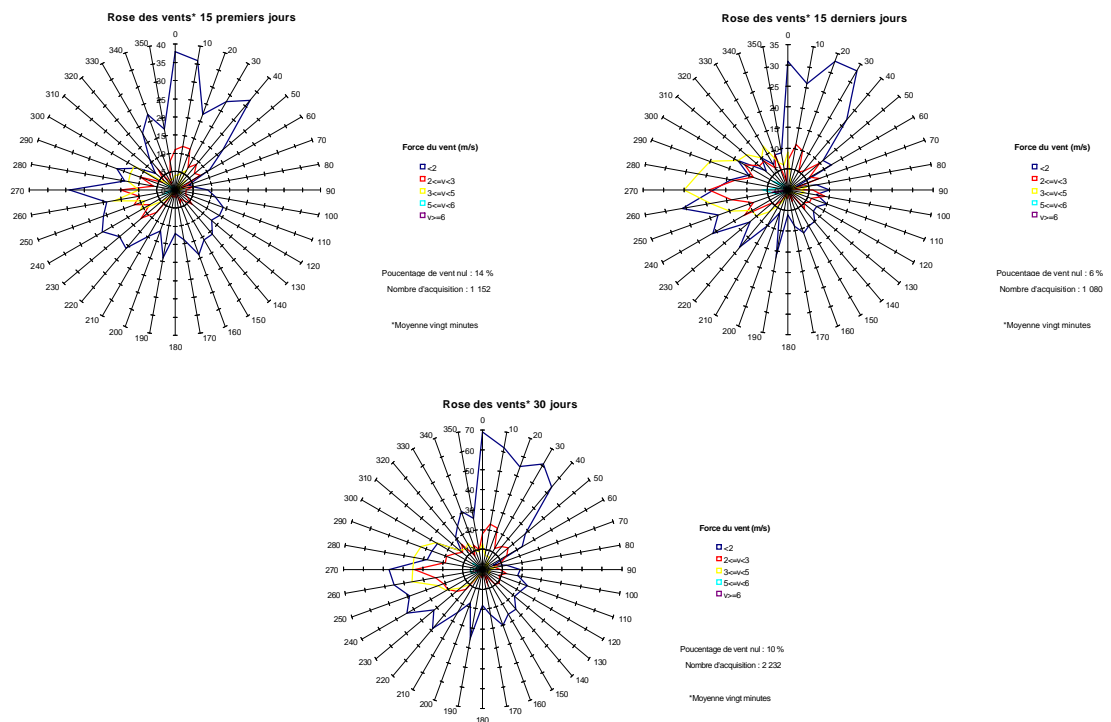


Figure 12 : Roses des vents enregistrées sur le site

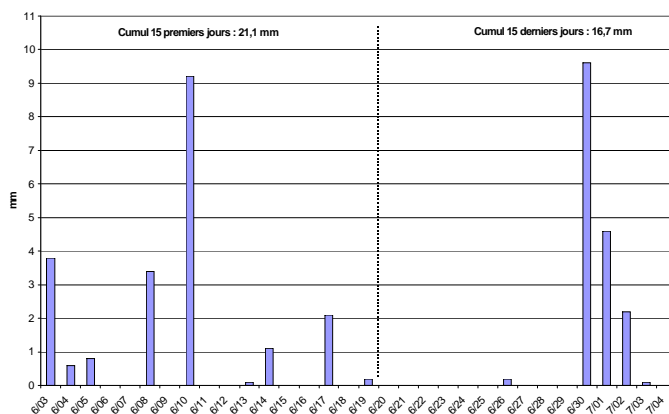


Figure 13 : Pluviométrie enregistrée sur le site

Ces données météorologiques montrent que sur les trente jours de mesure les vents moyens (2 à 3 m/s) à fort (>3 m/s) provenaient le plus souvent du secteur ouest. Les vents faibles (<2 m/s) provenaient des directions nord à nord-est et de sud-est à ouest. Par ailleurs, les jours de fortes précipitations (> 2mm/24 heures) sont associés à des vents moyens à fort de secteur ouest à sud-ouest.

7.3.1 Interprétation des mesures moss-bag Chili

Pour l'ensemble des métaux, les teneurs mesurées dans la limite de propriété de l'usine sont supérieures à celles mesurées hors usine. En fonction des métaux, les teneurs mesurées au point G sont entre 7 et 6194 fois celles du témoin (tableau 14 – figures 15 à 19). Pour tous les métaux, le point D correspond au maximum des teneurs mesurées en dehors du site.

Localisation	Arsenic	Baryum	Cadmium	Plomb	Antimoine
A	1	1	23	4	1
B	2	1	77	10	3
C	4	1	159	19	6
D	4	1	430	69	16
E	2	1	140	18	5
F*	13	3	4613	424	83
G*	47	7	6194	1480	245
H*	12	3	1369	227	85
I*	10	2	1203	184	30
J	2	1	211	26	8
K	1	1	30	4	1
L	1	1	121	13	3
M	1	1	51	8	2
N	2	2	32	4	2

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Tableau 14 : Ratio des teneurs mesurées aux différents points sur celle mesurée au « Témoin »

Hors des limites du site, le ratio obtenu pour le baryum baisse rapidement et est relativement uniforme quelque soit la direction d'échantillonnage. Pour le plomb, le cadmium, l'arsenic et l'antimoine les ratios sont fonction de la distance qui sépare les points de prélèvement et le site. La forme des courbes est similaire pour ces quatre métaux. (figure 14).

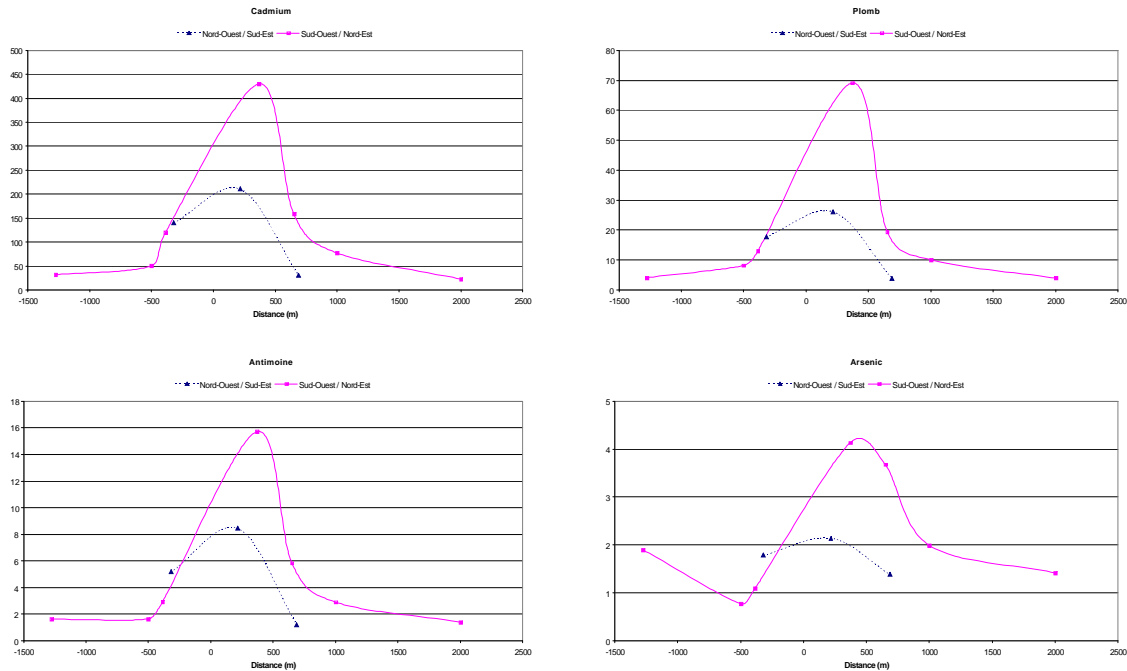


Figure 14 : Evolution des ratios $\frac{C_{Point\ i}}{C_{Témoin}}$ aux différents points de prélèvements en fonction de la distance par rapport au site.

Les teneurs mesurées, augmentent à la traversé du site. Suivant les directions de dispersion, sud-ouest/nord-est et nord-ouest/sud-est, elles atteignent un maximum respectivement à 370 et 217 m sous le vent de l'installation. Les points situés au nord-est du site révèlent des teneurs plus importantes par rapport aux trois autres directions. Cette distribution est cohérente avec la rose des vents enregistrée lors de la campagne, mais également avec l'orientation ouest à sud-ouest mesurée lors des jours de fortes précipitations (> 2mm/24 heures). Pour l'arsenic et le baryum, il apparaît un marquage au point N (figures 15 et 16). Ce niveau est confirmé par les autres méthodes de prélèvements (jauges et moss-bag de type Coye) et n'est donc pas dû à une erreur de mesure. Son origine est très certainement extérieure au site. Ce point est situé dans une ferme et une des explications possibles semble être l'utilisation de rodenticides par les exploitants agricoles. En effet, le trioxyde d'arsenic et les dérivés du baryum sont des intermédiaires chimiques utilisés pour leur fabrication (fiche toxicologique INERIS, 2002).

Conclusion

Le site apparaît comme une source probable de plomb, cadmium, arsenic et antimoine.

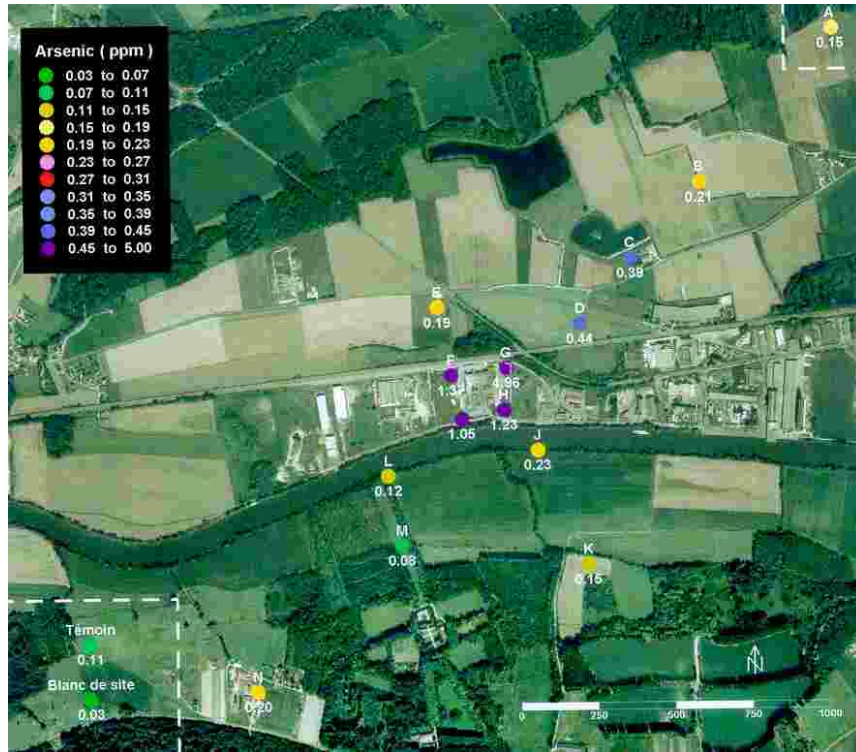


Figure 15 : Classification des résultats arsenic



Figure 16 : Classification des résultats baryum

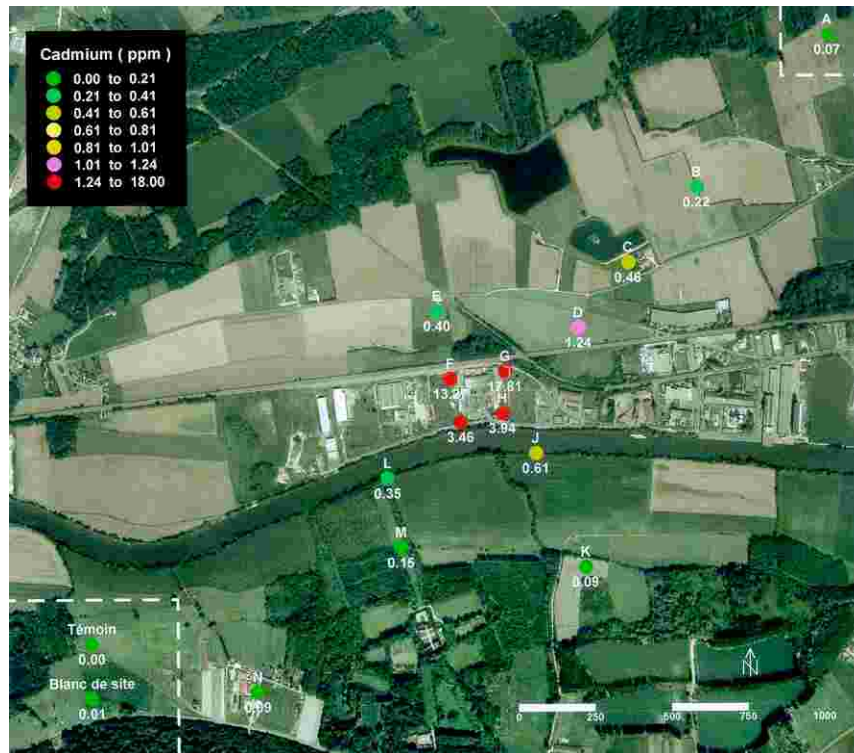


Figure 17 : Classification des résultats cadmium

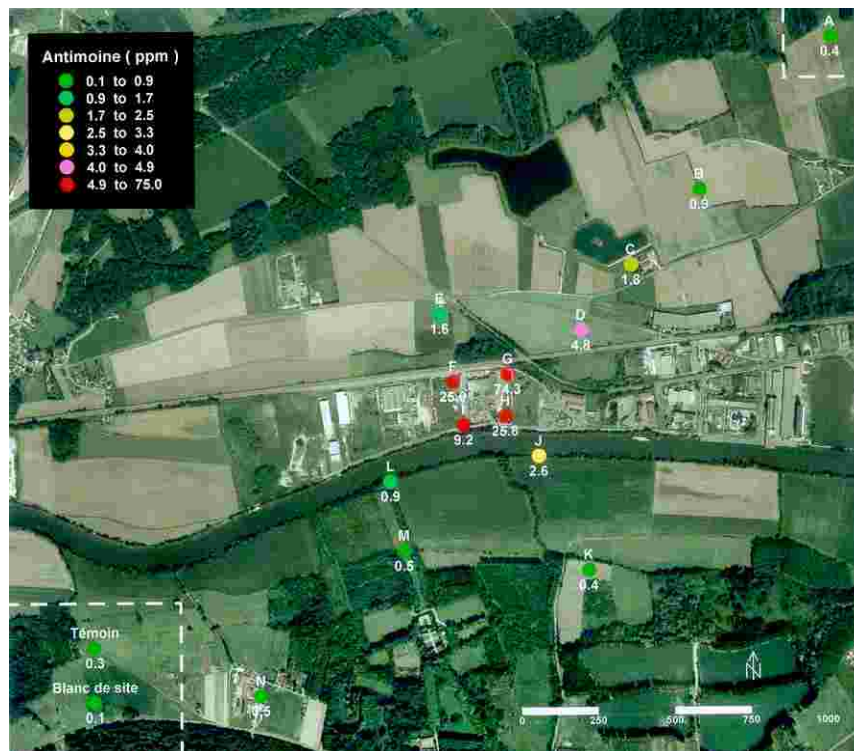


Figure 18 : Classification des résultats antimoine



Figure 19 : Classification des résultats plomb

7.3.2 Modélisation des émissions canalisées

Nous avons travaillé avec le modèle ADMS 3 (Advanced Air Dispersion Model). Il a été développé par Cambridge Environmental Research Consultants Ltd (CERC) en collaboration avec l'office de la météorologie du Royaume Uni et l'université de Surrey.

ADMS 3 est un modèle Gaussien de nouvelle génération qui recalcule de manière continue, pour chaque enregistrement météorologique, les intensités de turbulence, plutôt que de reclasser en 6 classes la stabilité atmosphérique comme le fait un modèle Gaussien classique.

Les paramètres d'émission pris en compte pour la modélisation ont été fournis par l'exploitant (tableau 15).

Dénomination	Four 1	Four 2	Four 3	Affinage	Scories
Hauteur cheminée (m)	37	37	37	15	15
Diamètre cheminée (m)	1.0	1.0	1.0	1.10	1.00
Vitesse d'éjection (m.s ⁻¹)	10.8	10.8	5.7	10.7	12.1
Température d'éjection (°C)	66	58	63	33	30
Concentration plomb (mg/Nm ³)*	0.13	0.05	0.06	0.18	0.13
Emission (g/h)*	4.4	1.6	1.9	8.2	5.0
Composition en plomb des particules (% massique)	14	20	50	30	11

* Moyennes des mesures 2003 (janvier / avril / juillet)

Tableau 15 : Données d'émissions utilisées dans la modélisation

Nous avons travaillé avec une rugosité correspondant à un environnement de type rural ($Z_0=0.2$ mètres).

Deux hypothèses de granulométrie des particules ont été étudiées : $3.5\mu\text{m}$, conformément à l'hypothèse de travail du bureau d'étude (cf. § 5.3) et $30\mu\text{m}$, conformément au diamètre de coupure des filtres installés aux sorties des cheminées.

D'après les mesures réalisées en 2003 sur les cinq cheminées, les poussières sont composées à 25% de plomb. La densité des particules a été prise égale à 4000 mg/cm^3 .

La vitesse et la direction du vent ainsi que la pluviométrie ont été mesurées par la station météo installée sur site (mesures horaires), l'indice de nébulosité (indice décrivant la couverture nuageuse) a été fourni par la station locale de Météo France qui relève ce paramètre toutes les heures à l'aéroport Roissy Charles de Gaulle situé à 35 km au sud du site. Les données manquantes de nébulosité ont été prises égales à la valeur du dernier relevé disponible. La température a été fournie par la station locale de Météo France de Creil.

Les concentrations moyennes ont été calculées par période d'une heure, aux mailles d'un réseau (31×31 , pas de 117 m en O_x et O_y). Afin de visualiser graphiquement les résultats, une méthode d'interpolation (Kriging) a été utilisée afin de générer des cartographies des niveaux modélisés sur l'ensemble du domaine de travail ($4\text{ km} \times 4\text{ km}$).

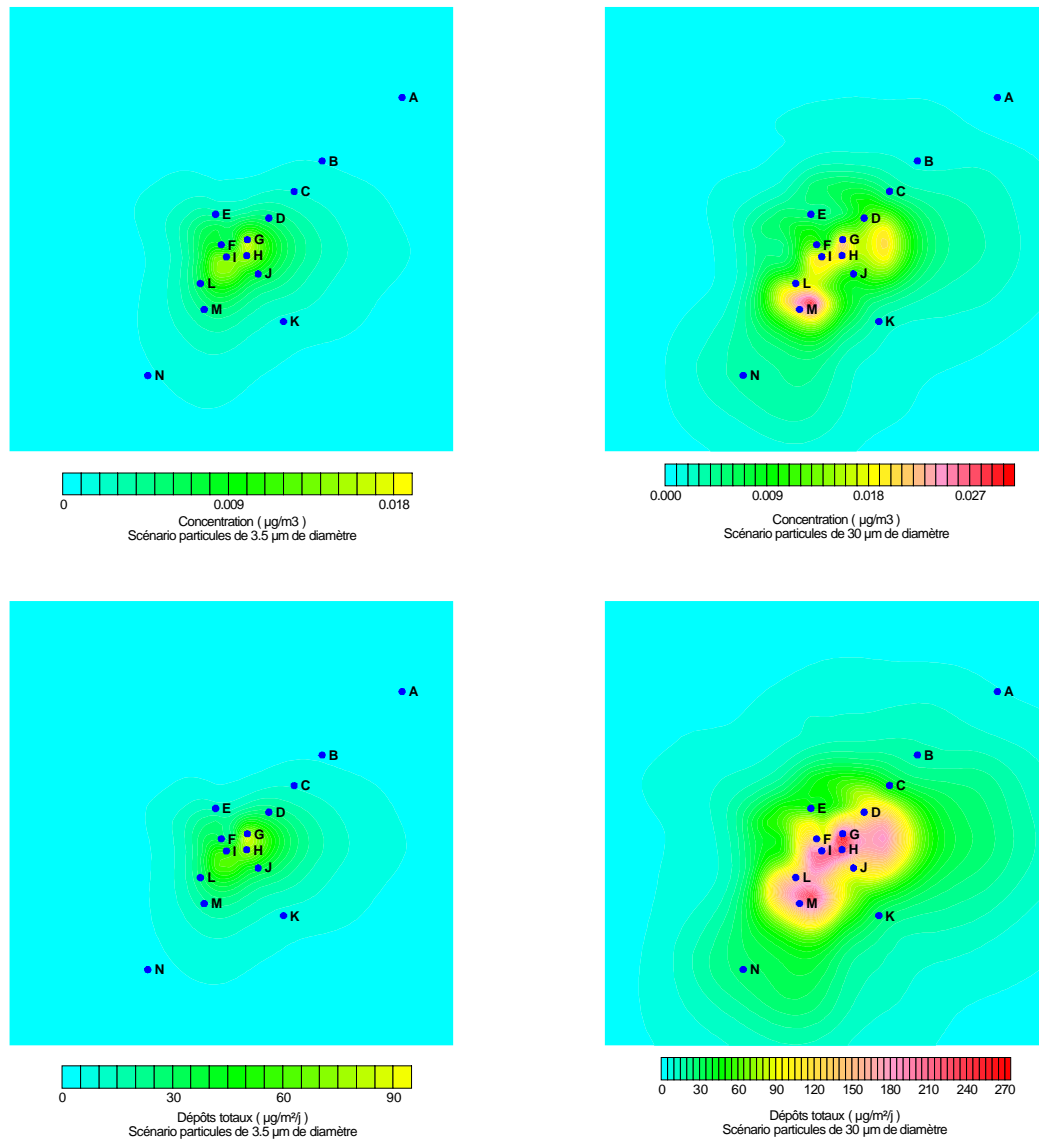


Figure 20 : Résultats des modélisations

La hiérarchisation des zones d’impact obtenues par modélisation suivant les deux scénarios (figure 20) est différente de celle obtenue avec les mesures réalisées au moyen des jauges ou des moss-bag (figures 11).

Cette différence s’explique tout d’abord par une densité de maillage différente entre les deux populations de données qui ont servi à réaliser les interpolations : 10 points pour les mesures (F, G, H, I exclus) et 961 (31x31) pour la modélisation. De plus, la stratégie de prélèvement a été faite suivant deux axes de dispersion (sud-ouest et sud-est) alors que les points de calcul de la modélisation sont multidirectionnelles. S’il est donc normal que la totalité des schémas ne se superpose pas, on retrouve cependant des fragments communs qui montrent une certaine compatibilité entre les deux approches.

La mesure et la modélisation identifient les points F, G, H, I comme points d'impact majoritaire en zone proche (~200m des points d'émission). Qualitativement, les mesures réalisées aux points D et J se superposent bien avec les bords (nord et sud) de la zone d'impact modélisée à l'ouest du site. Mais les teneurs mesurées au point D sont deux fois plus importantes qu'au point J. Le niveau d'impact modélisé aux points L et M ressort peu avec les mesures moss-bag et un peu plus avec celles réalisées avec les jauges (figure 10). Par contre la mesure n'a pas identifié le point M comme un point de retombée majoritaire (figure 21).

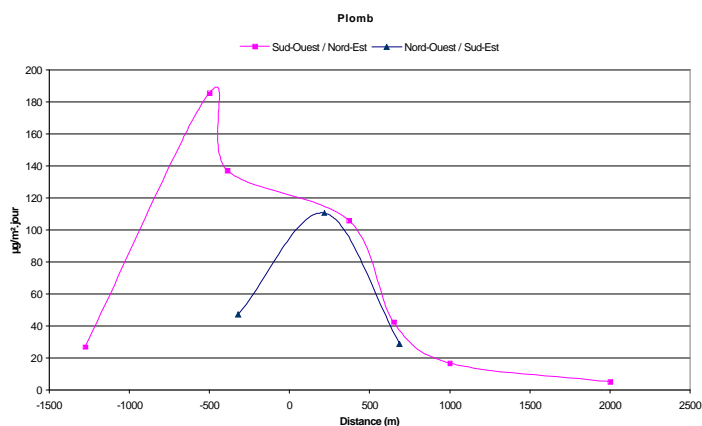


Figure 21 : Evolution des retombées modélisées aux différents points de prélèvements en fonction de la distance par rapport au site

Cette adéquation qualitative partielle entre les mesures et la modélisation des émissions canalisées n'est atteinte qu'en utilisant un scénario où les particules ont une granulométrie de 30 µm. Cette hypothèse de calcul qui accentue le dépôt est cependant peu réaliste et n'est pas suffisante pour obtenir des flux de dépôt surfacique proche de ceux mesurés avec les jauges (tableau 16).

L'incertitude d'un modèle utilisé en situation non dégradée est d'environ 50%. Les écarts quantitatifs « Teneur mesurée / Teneur Modélisée » (tableau 16) sont compris entre 200 et 500%. Même en travaillant avec la valeur maximum mesurée aux émissions des cinq cheminées lors des trois campagnes de 2003, ce qui correspondrait en moyenne à un doublement des flux de plomb, l'écart se réduirait à 100 et 250% suivant le scénario.

Plomb	Mesures jauges <i>µg/m²/jour</i>	Scénario 3.5 µm		Scénario 30 µm	
		Modélisé <i>µg/m²/jour</i>	Ratio <i>Mesure/Modélisé</i>	Modélisé <i>µg/m²/jour</i>	Ratio <i>Mesure/Modélisé</i>
A**	34.9	1.6	9	5.2	3
B	88.3	4.4	15	17.0	4
C	314.8	9.4	32	42.7	7
D	962.1	25.4	37	105.9	9
E	256.9	13.4	18	47.3	5
F*	8988.4	12.4	723	53.5	168
G*	17114.7	80.4	213	236.8	72
H*	3262.1	82.6	39	250.2	13
I*	9155.3	49.9	183	204.3	45
J	320.3	37.7	8	110.6	3
K	87.7	8.4	8	29.1	2
L	640.7	26.3	24	137.1	5
M	352.3	18.2	18	185.5	2
N	124.8	3.5	31	27.1	4
Témoin	19.5	-	-	-	-
Blanc de site	0.4	-	-	-	-

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

** Valeur mesurée sans prise en compte de la limite de quantification analytique.

Tableau 16 : Comparaison des dépôts de plomb attendus par la modélisation et ceux mesurés

Dans ce cas simple de la modélisation de cinq cheminées au milieu d'une plaine agricole, le modèle donne pourtant une idée incomplète des retombées autour du site. Peut-être la prise en compte des bâtiments (pour les cheminées « Affinage » et « Scories ») ou du cours d'eau modifierait ces résultats, mais il est peu probable qu'ils compensent de tels écarts.

On voit ici que la seule prise en compte des émissions canalisées dans la modélisation est insuffisante malgré des hypothèses de travail très majorantes (particules de 30µm, doublement des flux de plomb). Les niveaux mesurés ainsi que leur répartition géographique témoignent d'une source d'émission supplémentaire sur le site, probablement diffuse. Même en utilisant des modèles plus élaborés (3D) la dispersion de leurs émissions est par nature très difficile. Cela est principalement dû à la méconnaissance du terme source qui peut prendre des formes très diverses : manutention, circulation des engins sur le site, "respiration" des bâtiments.... Cette diversité entraîne des émissions qu'il est presque impossible de caractériser spatio-temporellement et donc de modéliser par méconnaissance du terme source.

La valeur des ratios dépôts mesurés sur modélisés augmente avec la proximité du site. Pour les points situés sur le site (F, G, H, I) cette différence s'explique en partie par la difficulté pour le modèle de calculer un dépôt à moins de 200 mètres de la source. Cependant ces résultats se confirment à l'extérieur du site et la différence entre la mesure et la modélisation est la plus marquée pour les points situés dans un périmètre de 300 mètres autour du site. Ceci confirme la présence d'émissions diffuses sur le site. Ce faible rayon d'action s'explique, d'une part par les faibles hauteurs et vitesses d'émission des sources diffuses et d'autre part la granulométrie probablement importante des particules émises.

Les teneurs importantes mesurées au point D pourraient s'expliquer par un transfert d'immission de la partie nord-est du site. Ces immissions peuvent être dues soit à des activités se réalisant sur cette partie du site, soit à une convergence de l'ensemble des émissions diffuses du site sur cette zone du fait de la météorologie.

Cette accumulation s'expliquerait par la présence au nord du site d'une barrière matérialisée par un talus boisé (d'une dizaine de mètres de hauteur) permettant le passage de la départementale au dessus de la voie ferrée qui longe la partie nord du site. Les émissions diffuses étant émises avec des vitesses et des hauteurs faibles elles sont particulièrement sensibles à ce type d'obstacle en terme de dispersion. Les vents d'ouest ou de sud-ouest mesurés localement concentreraient les métaux dans cette poche. Le pont représenterait alors la seule "fuite" possible des immissions qui, par vents d'ouest et sud-ouest, viendraient directement s'impacter sur le point D.

Conclusion

<p>Les moss-bag ont permis d'identifier le site comme une source et ont permis de réaliser une hiérarchisation des zones d'impact que la modélisation n'a réalisée que partiellement. Les résultats sont cohérents avec une méthode de référence de mesure des dépôts (jauges). Les niveaux de dépôts mesurés sont beaucoup plus importants que ceux modélisés, ce qui témoigne de la présence d'une source supplémentaire (diffuse).</p>

8. CONCLUSION

Cette étude a permis d'évaluer les qualités métrologiques d'une technique de bioaccumulation active : les moss-bag, comparativement à l'utilisation de jauges de sédimentation. Ces deux techniques ont été utilisées pour suivre les retombées atmosphériques de métaux lourds (plomb, cadmium, baryum, antimoine et arsenic) autour d'un site de seconde fusion du plomb.

Les protocoles analytiques utilisés pour ces deux techniques permettent d'atteindre une incertitude, exprimée en terme d'intervalle de confiance à 95%, de 20% (moss-bag) et 16% (jauges) (§ 7.1.3) et la répétabilité de l'ensemble de la chaîne prélèvement-analyse de ces deux techniques est comprise entre 15-20% (§ 7.1.4) (voir plages de concentrations aux paragraphes cités).

La vitesse d'accumulation des métaux lourds étudiés dans les moss-bag ne semble pas être constante (§ 7.1.5) dans le temps. Par contre, pour un ensemble de points exposés en même temps et dans un même environnement climatique, les cinétiques d'accumulation sont équivalentes. Ceci rend délicate la comparaison de résultats de campagnes réalisées sur des durées différentes et peut-être même des périodes différentes.

Contrairement à la durée minimum de 30 jours recommandée par la norme décrivant l'utilisation des jauges pour la mesure des retombées (NFX 43-014), une durée de quinze jours a été suffisante pour recueillir des niveaux de plomb, d'antimoine et de baryum quantifiables dans les moss-bag placés autour du site étudié. Pour une mesure de bruit de fond du cadmium, une exposition de 30 jours est cependant préférable (§ 7.1.5). La hiérarchisation des points de retombées obtenue avec les moss-bag en 15 jours est équivalente voire plus fine (plus de niveaux différenciés) que celle déterminée au moyen de jauges au bout de 30 jours (§ 7.2). Cette différence peut s'expliquer par une plus grande efficacité des moss-bag à capter les retombées atmosphériques que les jauges de sédimentation et cela, malgré une surface d'exposition plus faible (§ 7.1.6). La coupure granulométrique des moss-bag reste cependant mal connue.

Les moss-bag de type Coye sont légèrement plus sensibles que les moss-bag de type Chili mais leurs réponses sont corrélées (§ 7.1.6). Pour les niveaux d'exposition rencontrés dans cette étude, les sphaignes de culture sont une bonne alternative à la conception de moss-bag. Ceci permet de palier la difficulté d'approvisionnement liée à l'utilisation de sphaignes «naturelles».

La technique des moss-bag est un outil de sondage qualitatif performant (mise en œuvre simple, peu coûteuse, permettant de réaliser de nombreux points de prélèvement) qui présente de nombreux avantages (tableau 17) (intervalle de confiance réduit, coût de mise en œuvre faible, simplicité d'utilisation.....). Cette technique apporte une information qualitative essentielle là où d'autres approches sont plus fragiles : modélisation en situation dégradée (site et/ou terme source complexes). Cet outil permet donc d'optimiser et de réduire les coûts de campagnes conventionnelles de quantification qui auparavant étaient économiquement dissuasives du fait de leur ampleur.

Métrie	
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Du fait de leur propriété morphologique et physiologique ils ont une grande surface de contact avec l'air, rétention des polluants atmosphériques à la fois sous forme de retombées sèches et humides, accumulation par les sites anioniques - Le spectre des particules captées par les moss-bags semble être plus large que pour les jauges. - Capacité de captation supérieure aux jauges malgré une surface d'exposition moindre - Bon intervalle de confiance relatif des mesures pour les métaux étudiés (15-20%) - Représentatif de ce qui peut être retenu par certains végétaux du fait de leur structure physique (réseau) ou chimique (site d'adsorption et/ou absorption). - Est moins soumis aux phénomènes de réenvols comme les jauges. 	<ul style="list-style-type: none"> - La capture d'un métal peut être augmentée par rapport à un autre même s'ils sont dans les mêmes proportions dans l'air ambiant [4]. - La teneur des éléments accumulés varie selon les espèces utilisées et selon l'élément. - Pas de raccordement quantitatif possible avec les concentrations dans l'air ambiant ou les flux de dépôt. - Existe un seuil de saturation. - Cinétique d'accumulation non constante. - Spéciation des métaux retenus mal connue.
Opérationnelle	
Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Manipulation pratique (petite taille) et moins sujette au vandalisme du fait de leur discrétion (peu voyants). - Le protocole analytique post exposition est plus simple et plus rapide que pour les jauges. - Période d'exposition plus courte que les jauges. 	<ul style="list-style-type: none"> - La préparation pré exposition est simple mais plus longue que celle des jauges pour lesquelles un 'simple' rinçage des flacons est nécessaire.

Tableau 17 : Avantages et inconvénients des moss-bag comparativement aux jauges de sédimentation

Cependant, une incertitude demeure sur la sélectivité de ce type d'instrument de biosurveillance : coupure granulométrique, rétention favorisée des formes moléculaires des métaux solubles dans l'eau du fait d'une fixation chimique (adsorption) en complément d'un piégeage purement mécanique (stérique). Pourtant, ces informations sont importantes pour déterminer si les résultats obtenus décrivent les métaux présents en suspension dans l'air ambiant, des dépôts ou d'un mélange de ces voies de transfert aérien.

L'association d'un protocole de lavage spécifique de ces mousses après exposition (élution séquentielle) et d'outil d'analyse comme la microscopie électronique (MEB disponible à l'INERIS), permettrait de mieux caractériser le domaine d'interprétation de ce type de capteur.

L'utilisation de cette technique de bioaccumulation active a permis d'évaluer rapidement la contribution du site aux teneurs de plomb, cadmium, arsenic et antimoine, mesurées à son voisinage. En comparaison, la modélisation des rejets canalisés du site a fourni une information qualitative incomplète du fait de la présence de sources diffuses.

Cette évaluation des retombées autour du site (origine et localisation) devra être maintenant complétée pour évaluer quantitativement le niveau d'impact réel du site. Ici, la mesure des niveaux de retombées (jauges) déjà réalisée dans le cadre de cette étude, devra donc être complétée par une mesure des concentrations dans l'air ambiant, au minimum au point D et sur une zone témoin.

L'utilisation des moss-bag permet donc bien d'obtenir des réponses que la modélisation ne peut apporter lorsque le terme source est mal connu. Elle ne dispense pas cependant de mettre en œuvre une campagne de mesure plus « traditionnelle » pour permettre la caractérisation complète de l'impact du site.

Cette étude montre toute l'importance de suivre une stratégie de mesure qui permette de disposer des éléments nécessaires à l'exploitation objective des résultats. Dans le cas de l'utilisation d'une méthode de biosurveillance active pour évaluer le marquage d'un site, nous recommandons le protocole suivant (figure 22).

❶ Performances analytiques et opératoires

- **1.a** Indications des limites de quantification de la technique analytique utilisée,
- **1.b** Indications des résultats d'analyses obtenus sur des matériaux de référence de constitution proche de la matrice végétale utilisée,

Pour des conditions de réalisation identiques (matériaux, protocoles opératoires, techniques analytiques), la référence à des tests antérieurs à la campagne de mesures est suffisante.

❷ Implantation des points de prélèvement

- **2.a** Mise en œuvre d'un « blanc de site » pour évaluer le niveau de contamination des supports utilisés : concentrations intrinsèques et celles dues aux différents traitements et manipulations pré et post exposition,
- **2.b** Mise en place d'un « témoin » dans une zone non impactée par le site mais néanmoins dont les conditions d'exposition sont comparables (météorologie),
- **2.c** Evaluer la répétabilité de la méthode par la mise en place au point « témoin » de six répliquats dont les analyses après exposition permettront de calculer un intervalle de confiance à 95% (cf. § 7.2),
- **2-d** Mise en place, au minimum, d'un duplicat en chaque point de prélèvement afin de pouvoir analyser a posteriori l'échantillon supplémentaire pour les points dont le premier résultat serait suspect.

❸ Interprétation des résultats

- **3.a** Mentionner clairement dans le rapport d'étude les résultats obtenus aux points précédents (1.a, 1.b, 2.a, 2.b et 2.c).
- **3.b** Ne pas soustraire les résultats des "blancs de site" ou des "témoins" aux données brutes afin de laisser une grande visibilité à l'interprétation des résultats.
- **3.c** Se limiter à une analyse qualitative des résultats obtenus en chacun des points, on pourra par exemple :
 - répartir les résultats par classe ; dans ce cas la largeur de chaque classe (L_c) est calculée grâce à l'intervalle de confiance relatif (IC_r) déterminé au point « témoin » et à la valeur médiane obtenue pour l'ensemble des prélèvements (cf. § 7.2). Cette approche permet d'éviter de distinguer des points qui sont identiques d'un point de vue métrologique (valeurs moyennes équivalentes compte tenu de l'intervalle de confiance).
 - fournir un tableau des ratios entre les teneurs obtenues en chacun des points et celles du témoin. Cette approche permet de distinguer la part imputable au site.
- **3.d** Nous déconseillons fortement de transposer les résultats obtenus à partir d'une espèce végétale utilisée comme outil de biosurveillance à une autre espèce végétale. Comparer ces résultats directement à des niveaux réglementaires fixés pour des produits de grande consommation, comme s'ils étaient un témoignage direct du niveau de contamination de produits de consommation locaux peut se révéler très délicat du fait de distorsions de réponses inter-espèces.

Figure 22 : Proposition de protocole

9. REFERENCES

1. Galsomies, L., Savanne, D., et al., *Retombées atmosphériques de métaux en France : estimation par dosage dans les mousses*. Campagne 1996, 1999b. **ADEME Editions, France**.
2. Halleraker, J.H., Reimann, C., et al., *Reliability of moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as a bioindicator of atmospheric chemistry in the Barents region: Interspecies and field duplicate variability*. *The Science of The Total Environment*, 1998. **218**(2-3): p. 123-139.
3. Rühling, Å. and Tyler, G., *Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.)*. *Br et Sch. Oikos*, 1970. **21**: p. 92-97.
4. Vasconcelos, M.T.S.D. and Tavares, H.M.F., *Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator*. *The Science of The Total Environment*, 1998. **212**(1): p. 11-20.
5. Steinnes, E., *A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals*. *The Science of The Total Environment*, 1995. **160-161**: p. 243-249.
6. Ceburnis, D. and Valiulis, D., *Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss*. *The Science of The Total Environment*, 1999. **226**(2-3): p. 247-253.
7. Clough, W.S., *The deposition of particles on moss and grass surfaces*. *Atmospheric Environment*, 1975. **9**: p. 1113-1119.
8. Al-Radady, A.S., Davies, B.E., et al., *A new design of moss bag to monitor metal deposition both indoors and outdoors*. *The Science of The Total Environment*, 1993. **133**: p. 275-283.
9. Vaché, C., Leoz, E., et al. *New approach development for detection of PAHs atmospheric pollution : the P-glycoprotein of *Drosophila melanogaster**. in *19th International symposium on polycyclic aromatic compounds*. 2003. Amsterdam: INSERM, INERIS, Université d'Auvergne.
10. Gonzalez, C.M. and Pignata, M.L., *Chemical response of the lichen *Punctelia subrudecta* (Nyl.) Krog transplanted close to a power station in an urban-industrial environment*. *Environmental Pollution*, 1997. **97**(3): p. 195-203.
11. Saitanis, C.J. and Karandinos, M.G., *Instrumental recording and biomonitoring of ambient ozone in the Greek countryside*. *Chemosphere*, 2001. **44**: p. 813-821.
12. Piervittori, R. and Maffei, S., *The importance of indicator species in the biomonitoring of atmospheric pollution. A case study in the city of Aosta, NW Italy*. *Cryptogamie Mycologie*, 2001. **22**(4): p. 297-310.
13. Conti, M.E. and Cecchetti, G., *Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment -- a review*. *Environmental Pollution*, 2001. **114**(3): p. 471-492.
14. Gailey, F.A.Y. and Lloyd, O.L., *Spatial and temporal patterns of airborne metal pollution : The value of low technology sampling to an environmental epidemiology study*. In : Mulgrew A. and Williams P., 2000, 1993. **Biomonitoring Air quality using Plants, Air Hygiene Report N° 10**(WHOCC): p. Berlin.
15. Lepneva, O.M., Sluka, Z.A., et al., *Mosses as bioindicators of heavy metal pollution of the urban environment*. *Nauchnye Doklady Vysshei Shkoly. Biologicheskie Nauki*, 1987(8): p. 87-91.
16. Rühling, Å. and Steinnes, E., *Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996*. Nordic Council of Minister, Copenhagen, 1998. **NORD 1998:15**.
17. Viskari, E.-L., Rekila, R., et al., *Airborne pollutants along a roadside: assessment using snow analyses and moss bags*. *Environmental Pollution*, 1997. **97**(1-2): p. 153-160.

18. Carreras, H.A. and Pignata, M.L., *Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba City, Argentina, using transplanted lichens*. Environmental Pollution, 2002. **117**(1): p. 77-87.
19. Tavares, H.M.F. and Vasconcelos, M.T.S.D., *Comparaison of lead levels collected by Sphagnum auriculatum and by a low-volume aerosol sampler in the urban atmosphere of Oporto*. Toxicological and Environmental Chemistry, 1996. **54**: p. 195-209.
20. Calasans, C.F. and Malm, O., *Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, Tillandsia usneoides (L.)*. The Science of The Total Environment, 1997. **208**(3): p. 165-177.
21. Fernandez, J.A., Aboal, J.R., et al., *Use of native and transplanted mosses as complementary techniques for biomonitoring mercury around an industrial facility*. The Science of The Total Environment, 2000a. **256**(2-3): p. 151-161.
22. Lodenius, M., *Dry and wet deposition of mercury near a chlor-alkali plant*. The Science of The Total Environment, 1998. **213**: p. 53-56.
23. Fernandez, J.A., Rey, A., et al., *An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis*. The Science of The Total Environment, 2000c. **254**(1): p. 31-44.
24. Xiao, Z., Sommar, J., et al., *Atmospheric mercury deposition to grass in southern Sweden*. The Science of The Total Environment, 1998a. **213**(1-3): p. 85-94.
25. Tan, H., He, J.L., et al., *Atmospheric mercury deposition in Guizhou, China*. The Science of The Total Environment, 2000. **259**: p. 223-230.
26. Genoni, P., Parco, V., et al., *Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy*. Chemosphere, 2000. **41**(5): p. 729-733.
27. Reis, M.A., Alves, L.C., et al., *Main atmospheric heavy metal sources in Portugal by biomonitor analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. **109-110**: p. 493-497.
28. Figueira, R., Sergio, C., et al., *Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal*. Environmental Pollution, 2002. **118**(1): p. 153-163.
29. Weiss, D., Shotyk, W., et al., *Sphagnum mosses as archives of recent and past atmospheric lead deposition in Switzerland*. Atmospheric Environment, 1999. **33**(23): p. 3751-3763.
30. Garrec, J.P. and Van Haluwyn, C., *Biosurveillance végétale de la qualité de l'air*. 2002, Paris: Editions Tec&Doc.
31. Little, P. and Martin, M.H., *Biological monitoring of heavy metal pollution*. Environmental Pollution, 1974. **6**: p. 1-19.
32. Hendrickson, E.R., *Air sampling*. Air pollution, 1962. **1**: p. 389-433.
33. Chamberlain, A.C., *Interception and retention of radioactive aerosols by vegetation*. Atmospheric Environment, 1970. **4**: p. 57-78.

10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb. pages
1	Résultats des analyses sans prise en compte de la limite de quantification analytique	3

ANNEXE 1

Arsenic	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	0.07	0.15	0.20	0.33	0.28
B	0.07	0.21	0.23	0.34	0.34
C	0.11	0.27	0.26	0.37	0.72
D	0.17	0.41	0.38	0.63	1.22
E	0.13	0.19	0.32	0.25	0.57
F*	4.48	1.37	3.14	1.34	4.69
G*	1.82	4.96	2.39	6.16	12.71
H*	1.00	1.23	1.13	2.11	4.31
I*	0.11	1.05	0.69	1.08	6.39
J	0.16	0.23	0.36	0.39	0.75
K	0.07	0.15	0.25	0.30	0.40
L	0.09	0.12	0.30	0.28	0.78
M	0.08	0.08	0.28	0.23	0.40
N	0.14	0.20	0.41	0.40	0.87
Témoin	0.07	0.11	0.18	0.33	0.36
Blanc de site	-	0.03	-	0.18	0.10

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Cadmium	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	0.03	0.07	0.05	0.11	0.22
B	0.06	0.22	0.10	0.36	0.48
C	0.12	0.46	0.16	0.49	1.30
D	0.31	1.24	0.40	1.80	3.47
E	0.25	0.40	0.38	0.44	1.37
F*	7.61	13.27	9.64	18.65	33.12
G*	4.97	17.81	6.11	22.83	46.89
H*	1.36	3.94	1.74	5.51	9.27
I*	0.83	3.46	1.10	5.05	45.55
J	0.27	0.61	0.44	0.81	1.57
K	0.05	0.09	0.11	0.15	0.72
L	0.13	0.35	0.16	0.56	3.17
M	0.03	0.15	0.07	0.18	1.41
N	0.05	0.08	0.09	0.14	0.75
Témoin	0.02	0.003	0.03	0.06	0.20
Blanc de site	-	0.01	-	0.02	0.03

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Baryum	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	2.1	2.2	2.5	3.5	5.3
B	2.0	3.0	2.9	4.2	3.8
C	2.0	3.1	2.9	3.5	4.3
D	2.3	3.5	3.2	4.8	5.3
E	2.6	3.6	3.7	4.6	5.7
F*	4.7	6.4	6.8	9.0	11.5
G*	7.4	17.9	10.6	24.4	24.6
H*	4.5	6.2	5.3	9.4	7.7
I*	3.2	3.7	3.7	6.4	11.2
J	2.5	2.3	3.2	4.5	4.1
K	2.1	2.4	2.8	3.4	5.2
L	1.8	2.2	2.3	3.6	5.4
M	2.0	1.9	3.2	2.8	3.2
N	2.6	4.3	3.9	5.7	10.9
Témoin	1.9	2.5	2.5	3.4	6.4
Blanc de site	-	1.4	-	1.7	ND

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Plomb	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	8.5	23.5	10.6	35.2	34.9
B	16.5	59.5	20.4	88.2	88.3
C	34.9	115.2	40.4	144.3	314.8
D	108.8	410.3	136.3	637.9	962.1
E	63.8	105.2	81.4	116.9	256.9
F*	1543.5	2517.9	1998.6	3468.1	8988.4
G*	2895.0	8776.1	3795.0	11725.7	17114.7
H*	554.1	1348.2	709.4	1978.8	3262.1
I*	283.2	1091.8	346.0	1567.7	9155.3
J	76.5	154.7	135.0	241.7	320.3
K	8.9	22.8	10.4	35.3	87.7
L	27.1	77.3	29.0	118.2	640.7
M	8.6	48.7	10.7	51.2	352.3
N	10.9	24.2	14.0	27.5	124.8
Témoin	2.2	5.9	3.6	7.3	19.5
Blanc de site	-	1.7	-	1.9	0.4

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.

Antimoine	Moss-bag type "Chili" µg/g		Moss-bag type "Coye" µg/g		Jauges µg/m ² /jour
	15 jours	30 jours	15 jours	30 jours	30 jours
A	0.18	0.42	0.50	0.93	1.11
B	0.28	0.88	0.67	1.57	1.42
C	0.53	1.77	0.88	2.16	3.07
D	1.44	4.76	2.20	6.98	9.03
E	0.84	1.57	1.44	1.85	2.71
F*	17.86	25.02	22.82	32.51	35.28
G*	24.14	74.30	32.17	96.83	126.46
H*	10.21	25.78	12.40	34.59	33.79
I*	3.85	9.17	5.12	13.34	55.10
J	1.17	2.56	2.11	3.81	3.76
K	0.20	0.37	0.57	0.82	1.60
L	0.38	0.89	0.81	1.54	2.85
M	0.17	0.50	0.62	0.97	2.01
N	0.22	0.49	0.67	0.91	1.73
Témoin	0.13	0.30	0.44	0.61	0.87
Blanc de site	-	0.10	-	0.42	0.39

* Localisation dans la limite de propriété du site industriel.