

4.1.4. Evaluation des émissions et retombées atmosphériques métalliques sur le bassin de la Seine. Détermination des flux de retombées atmosphériques de mercure

Jean-Louis Colin¹, Sébastien Leblond¹, Cécile Rousseau¹, Daniel Cossa², Marina Coquery³

¹ LISA, Université Paris XII-Val de Marne, colin@lisa.univ-paris12.fr

² IFREMER, Nantes, daniel.cossa@ifremer.fr

³ INERIS, BP. 2, 60550 Verneuil en Halatte, marina.coquery@ineris.fr

Piren-Rapport-Colin-414-2003-03-11.doc

4.1.4. Evaluation des émissions et retombées atmosphériques métalliques sur le bassin de la Seine.	
Détermination des flux de retombées atmosphériques de mercure	1
1. Contexte scientifique	1
2. Mise en place de la campagne	2
2.1. Sites d'échantillonnage et déroulement de la campagne	2
2.2. Prélèvements	3
2.2.1 Protocole de lavage du matériel	4
2.2.2 Protocole d'échantillonnage	4
2.3. Analyses	4
3. Premiers résultats	4
4. Perspectives	5
5. Bibliographie	6

1. Contexte scientifique

Cette action vise à suivre la pollution métallique sur le bassin de la Seine et plus particulièrement celle concernant le mercure. Cet élément a des propriétés physico chimiques très particulières puisqu'il peut exister simultanément sous différentes formes dans l'environnement. Le mercure inorganique se présente sous sa forme élémentaire Hg(0) à l'état liquide. Il passe facilement à l'état gazeux à température ambiante. Il s'oxyde en Hg(II) dans l'atmosphère et se retrouve ainsi incorporé dans les gouttes d'eau sous forme de sels ou d'oxydes. Le mercure forme également des composés organométalliques dont les plus connus sont le méthyl-mercure CH₃Hg⁺ (extrêmement toxique) et le diméthyl-mercure (CH₃)₂Hg⁰. Le mercure sous sa forme élémentaire provient du dégazage naturel de l'écorce terrestre et de différentes sources anthropiques. Le mercure est transféré dans les eaux de surface par le lessivage des bassins versants et la pluie après oxydation dans les nuages. Les formes divalentes sont soit réduites dans les eaux de surface et réinjectées dans l'atmosphère, soit adsorbées sur des particules en suspension. Globalement, la plus grande partie du mercure est mobilisée et recyclée plusieurs fois entre les eaux de surface et la troposphère (Mason et al., 1994 ; Laurier, 2001). La circulation constante de ces formes toxiques à travers les sols, l'eau et l'atmosphère peuvent engendrer des phénomènes de bioaccumulation pouvant s'avérer extrêmement dommageables pour la santé. Pour autant le cycle géochimique du mercure reste encore mal connu en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu et de la difficulté à maîtriser la mesure de ses différentes formes.

C'est la raison pour laquelle il a été décidé d'inclure cet élément de première importance au programme métaux lourds du PIREN Seine afin d'évaluer à terme son impact sur le bassin de Seine.

2. Mise en place de la campagne

Afin de pouvoir discuter de niveaux de contamination du bassin de Seine par le mercure atmosphérique, nous avons déployé en parallèle aux mesures en milieu urbain une série de prélèvements en milieu rural, dans le centre de la France, à Vouzon, dans la forêt domaniale de Lamotte Beuvron (Loir et Cher). Ce site est suffisamment éloigné de toutes sources de pollution immédiate pour pouvoir décrire des situations homogènes et fournir un signal intégrateur de la pollution de fond (Da Silva Jesus, 2001). C'est grâce à un programme d'extension géographique de la mesure des dépôts métalliques utilisant les mousses comme bio-capteurs (Losno et al., 2002) que nous avons pu commencer à valider le caractère régional de ce site d'observation et sa capacité à pouvoir servir de site de référence pour les métaux. Grâce à cette recherche sur les bryophytes supportée par l'ADEME, nous avons pu acquérir un an de données sur les flux atmosphériques des métaux et en particulier du mercure (Thèse S. Leblond, en préparation) que nous pourrions utiliser dans le cadre de cette étude.

L'estimation des flux de mercure nécessite la compréhension du cycle atmosphérique complet de cet élément et par conséquent la prise en compte des phases gazeuse, dissoute et particulaires sous lesquelles se trouve cet élément. A cette fin, des campagnes de mesure spécifique du mercure sous ses trois formes sont prévues ponctuellement sur chacun des sites.

Enfin nous avons également prévu de suivre les autres métaux sur chacun des sites tout le long de la campagne de prélèvements. Cette information est indispensable pour comprendre le cycle géochimique du mercure et tenter d'en cerner les sources (Landing et al., 1995).

2.1. Sites d'échantillonnage et déroulement de la campagne

Les retombées atmosphériques du mercure sont mesurées en milieu urbain sur le toit d'un bâtiment de l'Université Paris 12 à Créteil, soit à une altitude de 25 m au dessus du sol (Figure 1). Ce site intègre bien les sources ponctuelles de contamination caractéristiques d'un milieu urbain. Il est équipé de deux collecteurs de dépôt total, l'un pour les métaux et le second spécifique pour le mercure.



Figure 1 Site de collecte en milieu urbain à Créteil

Ce même dispositif global a été mis en place en milieu rural, en Sologne dans la forêt domaniale de Vouzon (Figure 2). Il est placé à proximité immédiate de la placette PS41 du réseau RENECOFOR. La placette (10 m*10 m) se trouve dans une clairière dégagée et sécurisée par la mise en place d'un enclos grillagé afin d'éviter les passages d'animaux sauvages ainsi que d'éventuels actes de vandalisme. Les retombées atmosphériques sont mesurées sur une tour de prélèvement (6 m de

haut) dotée de panneaux solaires afin de disposer de l'énergie nécessaire au bon fonctionnement de la station météo et de différents collecteurs atmosphériques



Figure 2 Site de Vouzon



Figure 3 Tour de prélèvement

2.2. Prélèvements

Chaque site comprend un collecteur de dépôt total pour les métaux lourds et un collecteur de mercure. Ce collecteur a été validé dans une étude antérieure (Da Silva Jesus, 2001). Il est notamment équipé d'un capillaire en téflon de 4 mm de diamètre intérieur plongeant dans la solution de pré acidification de façon à prévenir la diffusion du mercure gazeux (Figure 4). Le site de Vouzon comprend en outre une station météo complète et un collecteur d'aérosols par filtration totale sur filtre.



Figure 4 Préleveur Hg



Figure 5 Préleveur aérosols

Une durée de collecte hebdomadaire nous a semblé la plus judicieuse pour évaluer le bruit de fond d'une pollution métallique en milieu urbain et rural et d'éventuelles évolutions dans le temps. On effectue après chaque collecte un remplacement systématique des collecteurs qui apparaît nécessaire pour éviter toute contamination.

Les procédures de prélèvement qui sont appliquées sont celles concernant les métaux traces : elles doivent suivre des protocoles précis et rigoureux de façon prévenir toutes sources de contamination et à garantir la justesse des résultats. Ces procédures sont aujourd'hui parfaitement maîtrisées au sein du laboratoire.

2.2.1 Protocole de lavage du matériel

Le protocole de lavage que nous utilisons a été adapté des méthodes de Quémerais et Cossa (1999). Le protocole de lavage se fait dans une première étape en salle de lavage et dans une seconde étape en salle blanche de classe 100, sous hotte chimique à flux laminaire. Pour toutes les manipulations, on utilisera des gants en polyéthylène. La qualité de ces procédures de lavage est régulièrement testée à l'aide d'analyses des blancs de laboratoire et de terrain.

En salle de lavage, le matériel neuf est laissé durant trois semaines dans HNO₃ 50%, il est ensuite décontaminé dans des bains d'HCl 10% pendant 5 jours puis rincé à l'eau osmosée et rentré en salle blanche. Là, il est rincé à l'eau milliQ et rempli d'eau milliQ acidifiée par HCl UpA à 1%, après trois semaines, les flacons sont aptes à la collecte. Le matériel usagé ramené de collecte suit les mêmes étapes à part le bain de HNO₃.

2.2.2 Protocole d'échantillonnage

A l'issue de la procédure de nettoyage, les flacons sont rincés 3 fois à l'eau milliQ, remplis de 50 mL d'une solution d'eau milliQ acidifiée à HCl UpA 1%. Chaque collecteur, constitué d'un entonnoir avec un tamis en teflon, et d'un capillaire a subi le protocole de lavage des flacons en salle de lavage et a séjourné 3 jours dans de l'eau du robinet. Juste avant le départ sur le terrain, il est rincé à l'eau du robinet et mis à sécher sous hotte.

Tout le matériel est emballé dans deux sacs en PET thermosoudés et emmené sur le terrain pour permettre le changement hebdomadaire du dispositif entier de collecte. Toutes les manipulations demandent une très grande vigilance de la part de l'opérateur et sont effectuées avec des gants en PET afin de limiter au maximum toute contamination.

2.3. Analyses

Afin d'obtenir une limite de détection la plus basse possible, il faut là encore éviter toute contamination. Ceci signifie que les analyses sont menées dans des conditions ultrapropres (salle blanche et hotte à flux laminaire de classe 100) et que les personnels chargés de l'analyse portent des gants non talqués et minimisent au maximum la contamination du matériel d'analyse par des protocoles de lavage et de décontamination stricts.

L'analyse des métaux est menée au LISA par Absorption Atomique à four et ICP-AES (Azimi et al. 2003).

Les analyses de mercure ont été faites à l'IFREMER jusqu'en octobre 2002 et à l'INERIS depuis novembre 2002. L'analyse du mercure dans l'eau est faite par spectrométrie de fluorescence atomique après pré-concentration sur piège d'or (CVAFS, EPA Méthode 1631 Révision D). Cette méthode permet de mesurer des concentrations de mercure allant de 0,5 à 100 ng/L. La limite supérieure peut être dépassée en sélectionnant un volume d'échantillon plus faible ou en calibrant le domaine d'analyse sur une plus grande échelle. La limite de détection pour le mercure est de 0,2 ng/L.

Les échantillons sont recueillis dans des bouteilles en Téflon de 500 mL pré-acidifiées avec 50 mL d'eau milliQ d'HCl 1%. Avant analyse, un aliquote de 130 mL est prélevé et le mercure qu'il contient est oxydé en Hg (II) à l'aide de BrCl. Après une nuit d'oxydation, 60 mL de l'échantillon oxydé sont transférés dans le récipient d'analyse, on y ajoute du SnCl₂ qui réduit le Hg (II) en mercure élémentaire volatil. Le mercure élémentaire est séparé de la solution par un bullage d'argon. Il est collecté sur un piège en or, désorbé thermiquement et mélangé à un courant de gaz inerte qui le conduit dans la cellule du spectromètre pour détection.

3. Premiers résultats

Les résultats présentés ici ne sont que préliminaires et porteront pour l'essentiel sur la station de Vouzon décrivant le niveau de référence. En effet la campagne de prélèvements sur Créteil n'a débuté qu'en décembre 2002 alors que les mesures hebdomadaires du mercure sous forme dissoute sont opérationnelles depuis un an sur Vouzon.

La variabilité annuelle des flux totaux de mercure sur Vouzon est donnée en Figure 6. Il n'apparaît pas de saisonnalité marquée sur ce site.

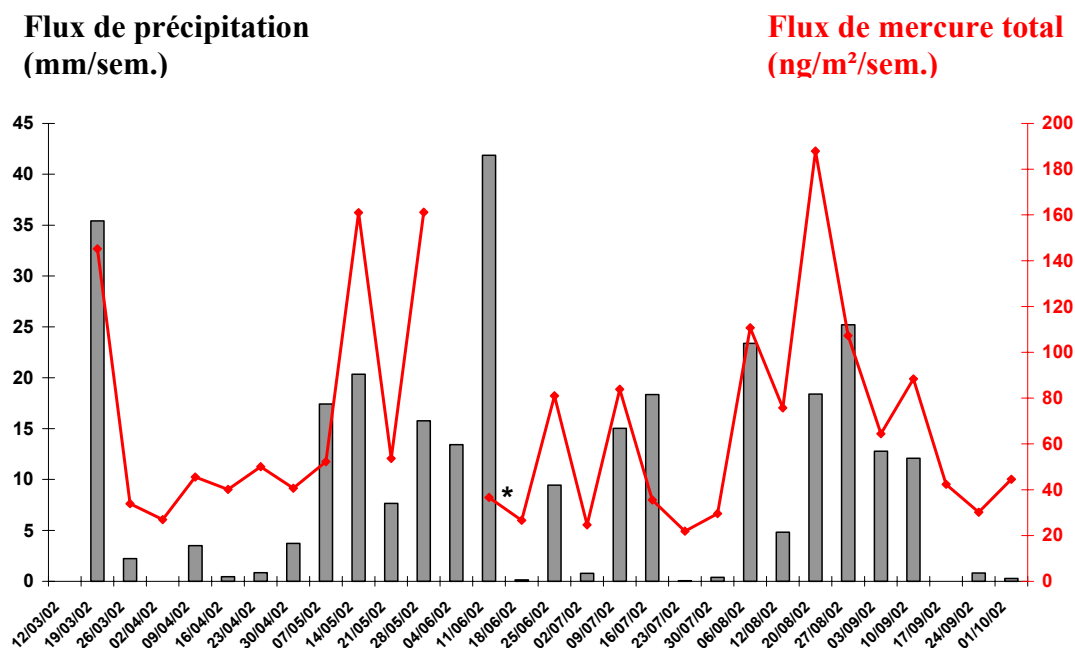


Figure 6 Flux de mercure total et flux de précipitation mesurés à Vouzon.

La médiane des flux observés est de $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$. Ces premières mesures de flux peuvent être comparées aux données de la littérature portées dans le tableau 1. Les mesures de flux concernant Vouzon apparaissent, comme attendu, tout à fait représentatives d'un milieu rural non perturbé. A titre indicatif nous avons également reporté dans le tableau 1 les premières mesures de flux total obtenues à Créteil. On constate une forte augmentation du flux de dépôt en milieu urbain. Ces données devront toutefois être validées sur une durée de mesures plus longue pour pouvoir conclure plus avant.

4. Perspectives

Nous comptons réaliser pendant l'année 2003 une collecte continue (12 mois) afin d'évaluer la variabilité saisonnière des flux du mercure en milieux rural et urbain.

Les premiers essais de mise au point de méthode de mesure du mercure gazeux présent dans l'atmosphère sont actuellement conduits avec l'INERIS. Nous comptons installer cette année l'analyseur gazeux pendant 1 mois sur le site de Créteil. Cette opération, si elle est concluante devra être renouvelée sur le site de Vouzon. Cette action nous semble primordiale afin de pouvoir estimer le rôle du mercure gazeux dans les transferts atmosphériques et la contamination des plans d'eau et des sols.

Auteurs	site	Type	période	flux ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$)			
				N	médiane	min	max
nos mesures							
Leblond S. et al., 2002							
Vouzon (France)	rural	RH,sem	03/02 à 10/02	27	1.9	0.4	8.1
"	"	RT,sem	"	27	2.6	1.1	9.8
Rousseau C. et al., 2003							
Vouzon (France)	rural	RH,sem	12/02 à 01/03	3	4	1.9	5.2
Créteil (France)	urbain	RH,sem	"	3	19.5	10.2	50.6
milieu rural							
Jensen A. et al., 1994							
Ufborg (DK)	forêt	RT,mois	05/90 à 04/91	12	10.6		
Bornholm (DK)	mer	"	"	"	10.9		
Poissant L. et al., 1998							
St Anicet (Quebec)	rural	RH	07/95 à 07/96	34	7.6	0.88	23.5
Morison K.A. et al., 1995							
North Wisconsin (USA)	rural	RT,sem	06/93 à 10/93	17	17	2.6	50.9
"	"	RH,sem	"	15	11.4	4.2	22.9
milieu urbain							
Mason R.P. et al., 2000							
Baltimore (USA)	urbain	RH	05/97 à 05/98	60	30		

Tableau 1: Comparaison des flux de mercure mesurés à Vouzon avec les données bibliographiques

5. Bibliographie

- Azimi S., A. Ludwig, D.R. Thévenot and J.L. Colin (2003) Collection procedure for trace metal determination in total atmospheric deposits in rural and urban areas, *The Science of the Total Environment*, in press.
- Chazin J.D., M.K. Allen and B.C. Rodger (1995) Measurement of mercury deposition using passive samplers based on the Swedish design, *Atmospheric environment* 29 (11), 1201 – 1209.
- Da Silva Jesus F. (2001) Rapport de DEA STE, Mesure des flux de retombées atmosphériques de mercure et d'arsenic.
- Jensen A., A. Iverfeldt (1994) Atmospheric bulk deposition of mercury to the southern Baltic sea area. 221-229. In: *Mercury Pollution Integration and Synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee ed. 1994, CRC Press
- Landing W.M., J.J. Perry Jr, J.L. Guentzel, G.A. Gill and C.D. Pollman, (1995) Relationships between the atmospheric deposition of trace element, major ions and mercury in Florida : the FAMS Project, *Water, Air and Soil Pollution* 80, 343 – 352.
- Landis M.S. and G.J. Keeler (1997) Critical evaluation of a modified automatic wet-only precipitation collector for mercury and trace element determination, *Environmental Science and Technology*, 31 (9), 2610 – 2615.
- Laurier F.J.G. (2001) Thèse de doctorat, Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et Pays de Caux.
- Losno R. J.L. Colin, S. Gombert, S. Costes, S. Leblond, C. Rausch et D. Cossa (2002) Les dosages des retombées métalliques d'origine atmosphérique en France par l'utilisation de mousses comme bioaccumulateurs des métaux (campagne 2000). Rapport final du contrat Ademe 00 62 011
- Mason R.P., W.F. Fitzgerald and F.M.M. Morel (1994), The biogeochemical cycling of elemental mercury : anthropogenic influences, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol 58, n°15, 3191 – 3198.
- Morrison K.A., E.S. Kuhn and C.J. Watras (1995) Comparison of three methods estimating atmospheric mercury deposition, *Environmental Science and Technology*, 29 (3), 571 – 576.

Poissant L., M. Pilote (1998) Mercury concentrations in single event precipitation in southern Québec. *Sci.Tot. Environ.* 213:65-72.

Quémerais B. and D.Cossa (1999), Dosage du mercure dissous et particulaire au niveau picomolaire dans les eaux naturelles, IFREMER, Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral, Département des Polluants Chimiques, Nantes, 32p.