

A D E M E



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Énergie

Organisme bénéficiaire: Université Paris XII - Val de Marne (U.P.V.M.)

Nom de l'unité ayant effectué les travaux: Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (L.I.S.A.)

Adresse de l'unité: Université Paris 12, Centre Multidisciplinaire, 61 Av. du Général de Gaulle, 94010, Créteil cedex, France

Responsable des travaux: Pr. Jean-Louis COLIN

Date de publication: Septembre 2004

Téléphone: 01 45 17 16 01

Mesure des flux atmosphériques de métaux sur un site de fond en France (Vouzon, Sologne)

Atmospheric metal fallout monitoring in a French remote area (Vouzon, Sologne)

Jean-Louis COLIN¹, Rémi LOSNO¹, Sébastien LEBLOND¹⁻², Elisabeth BON GUYEN¹ et Sylvain TRIQUET¹

¹: LISA, Universités Paris 7 et Paris 12, UMR CNRS 7583, Faculté des Sciences et Technologie, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex.

²: Laboratoire de Cryptogamie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 12 rue Buffon, 75231 Paris cedex 05.

Décembre 2005

Rapport final du contrat Ademe 0362C0042/Air

Date du contrat: Décembre 2003

Durée du contrat: 9 mois

Responsable Ademe: Nathalie POISSON

Sommaire

1. Introduction.....	3
2. Matériel et méthodes.....	3
2.1. Le site d'étude.....	3
2.2. La mesure du dépôt atmosphérique.....	3
2.3. Planning des prélèvements.....	6
3. Résultats sur les dépôts atmosphériques	8
3.1. Les procédures d'échantillonnage.....	8
3.2. Validation des protocoles d'analyse.....	8
3.3. Mesure des flux de dépôt atmosphérique.....	9
4. Conclusion.....	12
5. Bibliographie.....	13
6. Annexes.....	14
6.1. Protocole de lavage métaux.....	14
6.2. Protocole de lavage mercure.....	15
6.3. Echantillonnage du dépôt atmosphérique (ETM).....	16
6.4. Echantillonnage du dépôt atmosphérique (Hg).....	17
6.5. Analyse par ICP-AES.....	18
6.6. Analyse par fluorescence X.....	19
6.7. Analyse du mercure.....	20
6.8. Données météorologiques.....	21
6.9. Résultats analytiques des prélèvements de dépôt atmosphérique.....	23

1. Introduction

La mesure des flux atmosphériques en métaux lourds représente un objectif important en terme de pollution de l'air avec des conséquences potentielles sur les charges critiques que peuvent supporter les sols ou les plans d'eau de même que sur la santé publique en raison des phénomènes de bio accumulation. De plus, les émetteurs de métaux lourds étant essentiellement des activités anthropiques polluantes, la mesure des variations de leur teneur et de leur flux de dépôt atmosphérique est un indicateur de leur dispersion. Il apparaît par conséquent essentiel de pouvoir disposer de mesures en continu de ces flux de retombées atmosphériques métalliques sur le plan national afin de pouvoir en contrôler l'évolution à court et moyen terme. Par ailleurs ces données ne prennent leur pleine valeur que si elles permettent de décrire des valeurs de flux à l'échelle régionale, exemptes de phénomènes locaux, sporadiques difficilement intégrables à large échelle.

Ce type de mesure de pollution métallique de fond est déjà assuré depuis longtemps dans un grand nombre de pays européens grâce notamment au réseau EMEP géré par le NILU (Norwegian Institute for Air Research). Dans le cadre de ce programme européen, la France ne dispose que de deux stations de mesure des métaux, à Porspoder (Bretagne) depuis 1990 et plus récemment à Peyrusse-vieille (Midi Pyrénées) depuis 2003.

Le LISA a entrepris de mesurer depuis 2001 les flux atmosphériques de dépôt total des métaux sur un site situé dans le centre de la France, à Vouzon, dans la forêt domaniale de Lamotte Beuvron, dans le Loir et Cher. Cette station a été initialement développée et utilisée dans le cadre du programme européen de mesure des retombées métalliques d'origine atmosphérique utilisant les mousses comme bio accumulateurs de métaux afin d'étudier la fonction de transfert atmosphère/briophyte (convention ADEME 01 62 032). A l'issue de cette première étude (Gombert et al., 2004, Leblond, 2004), la mesure des flux de dépôt atmosphérique a été poursuivie dans le cadre de la présente convention afin de pouvoir disposer d'une série temporelle de longue durée pouvant servir de référence. Cette station est en effet suffisamment éloignée de toutes sources de pollution immédiate pour pouvoir décrire des situations homogènes et fournir un signal intégrateur de la pollution de fond. Les résultats présentés dans ce rapport couvrent la période fin 2001 jusqu'à fin 2003.

2. Matériel et méthodes

2.1. Le site d'étude

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

La station de Vouzon a été équipée de deux placettes distinctes situées côte à côte, à proximité immédiate de la placette PS41 du réseau RENECOFOR : la première (50m*50m) sous couvert léger de pins pour la récolte des mousses et la seconde (10m*10m) dans une clairière dégagée pour le suivi des retombées atmosphériques. Ces deux placettes ont été sécurisées par la mise en place d'un enclos grillagé afin d'éviter les passages d'animaux sauvages ainsi que d'éventuels actes de vandalisme.

2.2. La mesure du dépôt atmosphérique

Pour échantillonner et caractériser le dépôt en éléments traces métalliques, différents collecteurs et appareils de mesure ont été mis en place sur le site de Vouzon. Le système se

compose d'une station météo, d'un pluviomètre, d'un collecteur d'aérosol et de deux collecteurs de dépôt total, l'un spécifique au mercure et le second pour les autres éléments. Pour limiter l'influence du sol et la présence d'insectes ou de débris végétaux, l'appareillage est installé hors couvert végétal, sur une plate-forme à 3 mètres du sol. De plus, pour se soustraire à d'éventuelles perturbations induites par les manipulateurs, les collecteurs sont placés à 1,5 m au dessus de la plateforme (figure 1a et 1b).



1a : Mesures atmosphériques



1b : Tour de prélèvement et équipements



1c : Préleveur métaux



1d : Préleveur aérosols

Figure 1 : Station de prélèvements atmosphériques de Vouzon

L'alimentation électrique, nécessaire au fonctionnement de la pompe et de la station météo, est fournie par quatre panneaux solaires couplés à une batterie. Ce système est autonome du printemps à l'automne. En raison du faible ensoleillement hivernal, les batteries sont alors régulièrement rechargées au laboratoire. Pour protéger l'équipement électrique mais aussi permettre le stockage du petit matériel, un abrit mobile a été installé sur le site.

2.2.1. Station météo

Les données météorologiques sont relevées à partir d'une station météo (Weather MonitorII®) de la marque DAVIS INSTRUMENTS comprenant :

- un pluviomètre à vidange automatique (capteur basculant auto vidant) avec un pas de mesure de 0.2 mm
- un capteur mesurant la température et l'humidité relative extérieures ainsi que le point de rosée

- un anémomètre girouette affichant la direction du vent, avec une précision de 7 %, soit une résolution de 1° et sa vitesse, avec une précision de 5 %, soit 0.1 m/s pour une gamme de 0.9-78 m/s.

Les données sont recueillies toutes les ½ heures et stockées sur une base d'acquisition (Weatherlink) qui est téléchargée toutes les trois semaines à partir d'un ordinateur portable. Les données sont reportées en annexe 6.8.

2.2.2. Collecte du dépôt atmosphérique total pour les métaux

Dispositif

Le dispositif retenu pour la collecte du dépôt total (dépôt sec et humide), est constitué d'un entonnoir cylindrique à intérieur conique auquel est vissé un capillaire et un flacon récepteur de 500 mL. L'usage du capillaire permet de se prémunir de la perte en éléments volatils. La figure 1c permet de comprendre le schéma de montage du dispositif. Usinés par la société des Plastiques Nobles, l'entonnoir et le capillaire sont en Téflon, tout comme le flacon. Pour limiter la prolifération d'algues dans le flacon, le collecteur est disposé à l'abri de la lumière dans un tube PVC. Une couronne anti-oiseaux, composée de pics en PVC, vient chapoter le statif du collecteur.

Méthodologie

Tout équipement utilisé pour la collecte du dépôt doit avoir obligatoirement subi au préalable un lavage acide (annexe 6.1). Le protocole d'échantillonnage est décrit en détail en annexe 6.3. Il se compose des trois étapes suivantes :

- la préparation du système de prélèvement en salle blanche comprenant le collecteur, un flacon de 500 mL pour recueillir le dépôt et un flacon de 60 ml pour rincer l'entonnoir contenant respectivement 50 et 60 mL d'une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur® de Merck).
- L'installation, chaque semaine, du nouveau collecteur sur le site d'étude en remplacement du précédent qui aura été rincé par l'eau acidifiée avant enlèvement.
- La filtration de l'échantillon après retour au laboratoire avant analyse.

Blancs

La qualité des procédures de lavage et d'échantillonnage doit être régulièrement contrôlée. Pour se faire, des "blancs de mesure" qui sont des solutions acidifiées à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur® de Merck), sont testés dans diverses conditions. On distingue notamment :

- les blancs de laboratoire qui comprennent les blancs de manipulation (la solution acide est simplement versée dans des flacons Téflon ou polyéthylène qui sont ensuite stockés en salle blanche) et les blancs de filtration (la solution acide est filtrée en suivant le même protocole que celui utilisé pour les échantillons. Le filtrat est ensuite stocké dans un flacon polyéthylène en salle blanche).
- les blancs de terrain qui comprennent les blancs d'échantillonnage (la solution acide est versée dans des flacons Téflon qui sont scellés dans un double sac thermo soudé. Apportés sur le terrain, ces flacons sont ouverts puis fermés et rapportés en salle blanche) et les blancs de collecte (la solution acide est versée dans des flacons Téflon qui sont scellés dans un double sac thermo soudé. Apportés sur le terrain, ces flacons servent à rincer des entonnoirs propres spécifiquement destinés à cette opération).

Analyse

Les métaux traces contenus dans la phase soluble de l'échantillon sont dosés par ICP AES dont le principe est rappelé en annexe 6.5. La fraction insoluble est récupérée par filtration de l'échantillon sur une membrane Nucléopore de porosité 0.45 µm. Cette membrane filtrante a été au préalable lavée à l'eau acidifiée puis rincée à l'eau milliQ. Après utilisation elle est séchée sous hotte à flux laminaire puis stockée dans un pillulier avant analyse par SFX (annexe 6.6). Des blancs de filtration sont également régulièrement réalisés.

2.2.3. Collecte du dépôt atmosphérique total pour le mercure

Dispositif

Le dispositif retenu est identique à celui décrit pour la collecte des éléments traces. Toutefois, dans le cas du mercure, pour limiter au maximum les contaminations, l'étape de filtration post-collecte est à éviter. C'est pourquoi, afin de limiter la présence d'insectes et de débris végétaux dans l'échantillon, un micro tamis en Téflon est disposé au fond du collecteur.

Méthodologie

De même que pour les ETM, tous les équipements utilisés pour la collecte du mercure doivent subir au préalable un lavage acide rigoureux (annexe 6.2). Le protocole diffère de celui concernant les ETM par la nature de l'acide (solutions acidifiées 1 % (v/v) en acide chlorhydrique HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil) et par le fait que la solution de rinçage est conservée à part de l'échantillon (annexe 6.4)

Blancs

La qualité des procédures de lavage et d'échantillonnage doit être régulièrement contrôlée. Pour se faire, des "blancs de mesure" qui sont des solutions acidifiées à 1 % (v/v) en acide chlorhydrique (HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil), sont testés dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les ETM.

Analyse

La méthode utilisée est la technique de préconcentration par amalgamation du mercure sur des pièges de sable doré suivie de l'analyse par fluorescence atomique (Gill et Bruland, 1990). Cette technique est beaucoup plus sensible que celle par spectrophotométrie d'absorption atomique et permet la détection du mercure dans les eaux à des teneurs variant entre 0,05 et 0,2 ng/L. Les protocoles ont été adaptés des méthodes de Bloom et Creelius (1983) et Gill et Bruland (1990). Le principe de la méthode est décrit en détail en annexe 6.7. Les analyses ont d'abord été menées à l'IFREMER (Cossa et al., 2002) puis à l'INERIS (M. Coquery). Depuis 2004 le LISA possède la maîtrise de cette technique et toutes les analyses sont désormais effectuées directement au laboratoire.

2.3. Planning des prélèvements

- Les prélèvements atmosphériques ont commencé dans le cadre de la convention « mousses » (ADEME 0162032) : depuis Septembre 2001 pour les métaux et Mars 2002 pour le mercure jusqu'en Octobre 2002 (Colin et al., 2003).
- Ils se sont ensuite poursuivis d'Octobre 2002 à Juillet 2003 avec le soutien partiel du programme PIREN-SEINE pour lequel cette station de fond sert de référence rurale par rapport aux niveaux de pollution métallique rencontrés à l'échelle du bassin de Seine.
- puis de Juillet 2003 à Décembre 2003 avec le soutien du présent contrat ADEME (0362C0042)

Type de prélèvement	Période de prélèvements	Fréquence de collecte
Dépôt atmosphérique en métaux	25/09/2001 au 30/12/2003	Hebdomadaire
Dépôt atmosphérique en mercure	12/03/2002 au 30/12/2003	Hebdomadaire

Tableau 1 : Planning des prélèvements

Afin de faire apparaître une série temporelle la plus représentative possible de la situation de fond, les résultats présentés ici porteront sur l'ensemble de la période. Les dépôts atmosphériques en métaux couvriront ainsi une séquence de plus de deux années sans interruption.

3. Résultats sur les dépôts atmosphériques

3.1. Les procédures d'échantillonnage

La comparaison des flux de pluie mesurés par les deux collecteurs métaux et mercure (figure 2-a) installés sur le site attestent de leur bon fonctionnement avec moins de 6% d'échantillons perdus par débordement par année de campagne. Nous avons également testé et vérifié l'efficacité de collecte du collecteur avec le pluviomètre de la station météo (figure 2-b).

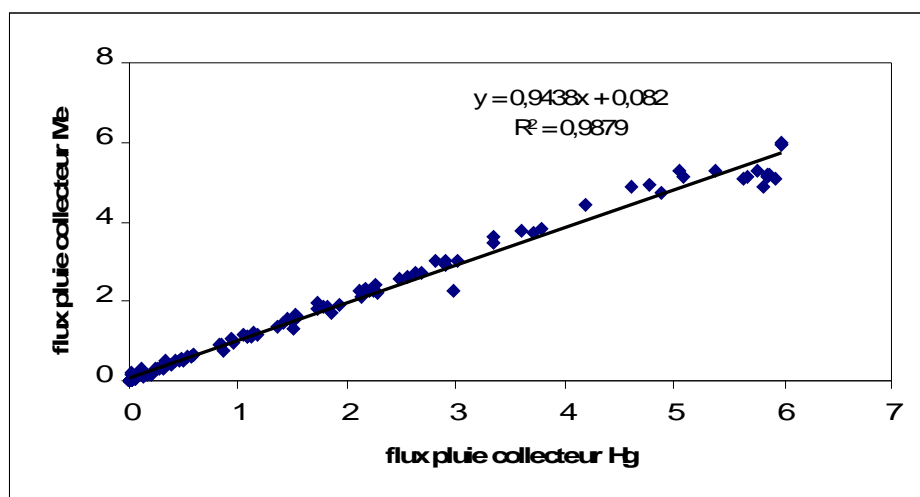


fig 2-a

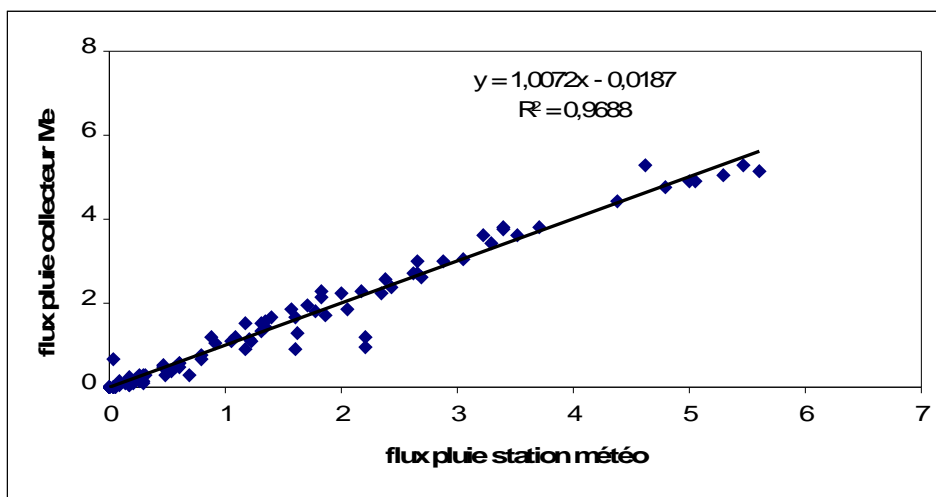


fig 2-b

Figure 2 : Droites de régression linéaire et coefficients de corrélation entre les flux de précipitation (mm/j) relevés entre les deux collecteurs métaux et mercure (fig 2-a) et entre le collecteur métaux et le pluviomètre (fig 2-b).

3.2. Validation des protocoles d'analyse

Lors du dosage des échantillons par ICP pour les ETM, par fluorescence atomique pour le mercure ou par fluorescence X pour la fraction insoluble des ETM, une dizaine de blancs sont régulièrement analysés. Le seuil de détection analytique équivaut à la médiane des blancs plus la

limite de détection équivalente à 3 fois la valeur de l'écart type sur ces dix mesures. Typiquement les valeurs de limite de détection obtenues sont données dans le tableau 2.

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

Tableau 2 : Limites de détection (LD) en µg.L⁻¹ pour l'ICP-AES et µg/filtre pour la FX

La LD de la Fluorescence X est exprimée en µg d'élément insoluble retenu par le filtre lors de la filtration de l'échantillon. La LD pour le mercure par fluorescence UV est de 0.20 ng.L⁻¹

Si la valeur de concentration est supérieure à la LD, elle est considérée comme détectable et acceptée. Dans le cas contraire, elle est rejetée et on retient comme valeur de concentration la valeur < LD. Le pourcentage d'échantillons ayant des valeurs supérieures à la LD est exprimé dans le tableau 3.

Element	Li	Na	K	Rb	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Al
N	112	112	108	112	59	109	112	112	112	108
%	61	100	100	24	19	99	99	100	93	100
Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr
N	99	112	111	108	107	112	112	112	112	112
%	99	97	98	100	100	21	29	70	66	24
Element	Ag	Cd	Pb	Si	Ge	Sn	P	S	Sb	Hg
N	57	112	112	108	112	112	106	112	112	80
%	2	11	23	100	9	0	100	96	4	100

Tableau 3 : Nombre total d'échantillons (N) et % de ces échantillons supérieurs à la LD.

Pour valider la justesse analytique, un échantillon certifié d'eau naturelle (SLRS-4) est régulièrement analysé en ICP-AES. De même des standards géochimiques sont utilisés pour la FX. La justesse de l'analyse par fluorescence UV pour Hg est également régulièrement vérifiée à l'aide d'un standard interne. Globalement la répétabilité évaluée pour chaque méthode reste satisfaisante avec des CV% inférieurs à 10%.

3.3. Mesure des flux de dépôt atmosphérique

Les flux de dépôt sont calculés à partir des concentrations obtenues par l'analyse selon :

$$\text{Flux (X)} = \frac{\text{Conc. (X)} \times V_{\text{sol.}}}{\text{Surface} \times \text{Durée}}$$

- Flux (X) est le flux de dépôt de l'élément X en µg.m⁻².j⁻¹

- Conc. (X) est la concentration de l'élément X en µg/L

- V_{sol.} est la masse de l'échantillon (pluie + solution de pré acidification et de rinçage) en L.

- Surface est la surface du collecteur : πR² avec R = 0,06 m

- Durée est la durée de la collecte en jours

Une fois exprimé en flux de dépôt, les résultats obtenus à partir de l'analyse des échantillons liquides (analyse en ICP-AES) et des filtres (analyse en fluorescence X) sont additionnés pour fournir une valeur de flux total. Les filtres n'ont été analysés que pour certains éléments (K, Mg, Ca, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Si, P, S, Sb) les autres étant considérés comme totalement solubilisés lors du stockage de l'échantillon en milieu acide (Garnaud, 1999). Les valeurs hebdomadaires de flux sont détaillées en annexe 6-9 pour toute la période considérée (25/09/2001 au 30/12/2003).

3.3.1. Valeurs moyennes

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

	N éch	moy. Arith. ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	moy. Géom. ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	médiane ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	écartype ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Min ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Max ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Percent 25 ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Percent 75 ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	Flux annuel ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
Li	112	0,62	0,17	0,09	1,02	0,02	5,58	0,05	1,02	150
Na	112	813	404	496	1146	18,60	7774	161	897	286690
K	108	427	240	224	492	6,51	2115	114	451	152560
Mg	108	299	169	169	453	9,89	3236	95	294	106410
Ca	112	551	296	274	1025	21,84	8407	143	503	197920
Sr	112	3	2	2	6	0,12	62	1	3	1070
Ba	112	3	2	2	4	0,16	25	1	3	1030
Ti	98	19,93	8,50	8,83	40,17	0,38	280,81	3,73	16,57	7190
V	112	1,3	0,8	0,9	1,4	0,06	8,1	0,4	1,7	460
Mn	108	19,2	7,9	8,5	67,7	0,29	700,1	3,5	15,2	6920
Fe	107	167,4	68,2	71,3	355,7	5,98	2569,2	30,9	136,3	60330
Co				<0,8						
Ni				<2						
Cu	112	2,3	1,7	1,9	1,7	0,2	8,7	0,9	2,8	710
Zn	112	12,4	10,2	10,1	8,0	3,2	41,1	6,0	16,6	4030
Cd				<0,08						
Al	108	602	172	184	1652	8,51	12956	67	396	214950
Si	108	1993	673	741	4715	14,65	36434	258	1671	717010
Pb				<3						
P	106	153	66	76	223	3,28	1162	28	165	55020
S	112	834	615	719	659	71,99	4178	349	1120	289960
		($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)	($\text{ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
Hg										
T	80	19	11	11	27	1,84	161	6	20	7040

Tableau 4 : Statistiques descriptives du flux atmosphérique en éléments traces ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) et en mercure ($\text{ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) du 25/09/2001 au 30/12/2003 portant sur N échantillons. Pour le calcul de la médiane et de la moyenne, les concentrations inférieures aux limites de détection (LD) ont été prises en compte en leur affectant la valeur LD.

La majorité des éléments présente une distribution log-normale. En raison de cette distribution, la moyenne arithmétique ne représente pas réellement le système et on préférera la moyenne géométrique dont la valeur est souvent plus proche de la médiane. Les médianes des éléments Co, Ni, Cd et Cr sont données à titre informatif car plus de 70% des valeurs sont inférieures à la LD.

Ces mesures de flux peuvent être comparées aux données de la littérature portées dans le tableau 5.

Auteurs	site	Type	période	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
Scudlark J.R. et al., 1994	Maryland (USA)	RH hebdo	1990-1991	26,18	0,12	0,10	0,13	0,67	18,75	2,37	0,66	1,53	0,38	3,07
Thöni et al. 1996	Alpes Nord (Sw)	RT mensuel	1993-1994	330,00	0,34	0,25	0,69	3,49	281,00	20,90	1,14	8,10	0,22	25,20
Berg T. et al. 1994	Norvège	RT hebdo	1989-1990			0,55		7,30	79,40	7,30	3,30	18,60		46,60
Sweet C.W. et al. 1998	Grands lacs, USA	RH hebdo	1993-1994			0,20		1,00		6,30	0,63	1,50		9,60
"	"	"	"			0,20		2,30		6,60	0,77	2,70		15,10
"	"	"	"			0,20		1,60		5,20	0,79	1,80		11,50
Hovmand M.F. et al. 1998	Danemark	RH mensuel	1992-1996			0,16		2,80	194,50	16,50	0,93	5,60		29,00
"	"	"	"			0,14		2,40	185,80	18,10	0,82	3,60		28,80
"	"	"	"			0,09		1,90	269,60	9,30	0,69	4,10		24,70
Gelinas & Schmit, 1998	Canada		1993-1995											
Lawlor & Tipping, 2003	Grande Bretagne		1998-1999											
synthèse des données		médiane		178,09	0,23	0,20	0,41	2,30	190,15	7,30	0,79	3,60	0,30	24,70
		Déc inf		56,57	0,15	0,10	0,19	0,93	49,08	4,63	0,65	1,52	0,24	8,29
		Déc sup		299,62	0,32	0,31	0,64	4,25	275,30	18,66	1,57	10,20	0,37	32,52
Cette étude		médiane		184,00		< 0,08		1,9	71,3	8,5	<2	<3		10,1
Vouzon (France)		Déc inf		67,00				0,9	30,9	3,5				6,0
2001-2003		Déc sup		396,00				2,8	136,3	15,2				16,6

Tableau 5 : Comparaison des flux métalliques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) mesurés à Vouzon avec les données bibliographiques concernant le milieu de pollution de fond.

La comparaison est restreinte aux quelques éléments pouvant être comparés entre les différentes études. Nos mesures de flux sur le site de Vouzon apparaissent, comme attendu, tout à fait représentatives d'un milieu rural non perturbé.

3.3.2. Variations temporelles des flux

Les deux années de mesure consécutives sont comparées dans le tableau 6 à l'aide du flux annuel cumulé. Le fonctionnement de la station de Vouzon ne porte pas encore sur une durée suffisante pour pouvoir en déduire une évolution annuelle de la pollution de fond.

Flux annuels Vouzon	Na µg/m ² .an	K µg/m ² .an	Mg µg/m ² .an	Ca µg/m ² .an	Sr µg/m ² .an	Ba µg/m ² .an	Ti µg/m ² .an	Mn µg/m ² .an	Fe µg/m ² .an
2002									
N (jours) échant	362	362	362	362	362	362	343	362	356
flux annuel cumulé	371515	184885	120872	179685	759	822	7595	9449	64199
2003									
N (jours) échant	350	336	336	350	350	350	322	336	336
flux annuel cumulé	218023	146980	106079	254861	1614	1447	7568	5599	67446

Flux annuels Vouzon	Cu µg/m ² .an	Zn µg/m ² .an	Cd µg/m ² .an	Al µg/m ² .an	Si µg/m ² .an	Pb µg/m ² .an	P µg/m ² .an	S µg/m ² .an	HgT ng/m ² .an
2002									
N (jours) échant	362	362	362	362	362	362	362	362	279
flux annuel cumulé	658	4341	<34	252264	830413	<755	58714	298182	3420
2003									
N (jours) échant	350	350	350	336	336	350	329	350	301
flux annuel cumulé	886	3704	<43	215178	733427	<929	61269	310276	10396

4. Conclusion

L'étude de la fonction de transfert des éléments atmosphériques vers les mousses utilisées comme biocapteurs de la pollution atmosphérique a permis d'installer en Sologne une station atmosphérique de mesure de la pollution de fond en Septembre 2001. Cette station entièrement gérée par le LISA a été maintenue en activité à la suite de cette première étude grâce au soutien de l'ADEME. Elle fonctionne sans interruption depuis 2001 et a permis d'acquérir ainsi une base de données tout à fait remarquable sur les flux atmosphériques de métaux traces en situation de fond. Les résultats présentés dans ce rapport portent jusqu'à la fin de l'année 2003, soit sur deux années complètes consécutives.

La mesure des concentrations des métaux traces nécessite des protocoles très stricts vis à vis de la contamination, depuis la phase de collecte du dépôt atmosphérique jusqu'à sa mesure analytique. Ces protocoles « métaux traces » sont bien maîtrisés au laboratoire et font l'objet de procédures de contrôle permanentes (blancs, échantillons certifiés) de façon à produire des résultats fiables (Desboeufs et al., 2003). Les flux mesurés dans cette étude ont été comparés aux rares données de la littérature obtenues dans des situations similaires non perturbées. Ils valident bien la situation de fond de la station et peuvent ainsi servir de référence d'un milieu rural non contaminé pour des études d'impact dans des zones plus polluées. Cette référence de fond est notamment utilisée dans le cadre du programme PIREN SEINE en ce qui concerne l'évaluation du dépôt atmosphérique en métaux lourds (Meybeck et al., 2006 ; Thévenot et al., 2006).

Les deux années de mesure présentées dans ce rapport ne permettent pas d'apprécier une éventuelle évolution temporelle des flux de dépôt atmosphériques des métaux traces. Ce travail nécessite de traiter l'ensemble des données de la station, depuis 2001 jusqu'à aujourd'hui. Cette exploitation dépasse le cadre de cette convention et fera l'objet de publications en cours de rédaction.

5. Bibliographie

- Azimi, S., Ludwig A., Thévenot D., Colin J.L. 2003 : trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas, *The Sci. of the total Environ.*, 308, 247-254.
- Berg, T., Roysset O. and Steinnes E., 1994 : trace elements in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS, *Atmospheric Environment*, 28, (21), 3519-3536.
- Bloom, N.S., and Crecelius E.A., 1983: Determination of mercury in sea water at subnanogram per litre levels, *Marine Chemistry*, 14, 49-59.
- Colin, J.L., Leblond, S., Losno, R., Rausch, C. et Cossa, D., 2003: *Campagne 2000 de surveillance des retombées atmosphériques en France par utilisation de mousses comme bioaccumulateurs : études complémentaires*, Rapport final du contrat Ademe 01 62 032, pp. 68.
- Cossa, D., Coquery, M., Nakhlé, K. and Claisse, D., 2002: *Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Méthodes d'analyse en milieu marin.*, Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, pp. 26.
- Desboeufs K.V., Losno R., and Colin J.L., 2003 : Performance of inductively coupled plasma-multichannel based emission spectrometry in ultra-clean environment, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 567-573.
- Garnaud, S., 1999 : *Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain*, Thèse doctorat de l'ENPC, pp 400.
- Gelinas, Y. and Schmit, J.P., 1998 : Estimation of bulk atmospheric deposition of major and trace elements to a rural watershed, *Atmospheric Environment*, 32(9), 1473-1483.
- Gill, G.A., and Bruland, K.W., 1990: Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas, *Environmental Science and Technology*, 24, 1392-1400.
- Gombert S., Rausch de Traubenberg C., Losno R., Leblond S., Cossa D. 2004 : Biomonitoring of element deposition using mosses in the 2000 French survey: identifying sources and spatial trends. *J. Atmos. Chem.*, 49, 479-502.
- Hovmand, M.F. and Kemp, K., 1998: Heavy metal bulk deposition and aerosol concentrations in rural Denmark 1992-1996. *Environmental Research Institute final report*, Roskilde, Denmark, pp. 11.
- Lawlor, A. J., and Tipping E., 2003 : Metals in bulk deposition and surface waters of two upland location in northern England, *Environmental pollution*, 121, 153-167.
- Leblond, S., 2004: Etude pluridisciplinaire du transfert des métaux de l'atmosphère vers les mousses (*sceropodium purum* (hedw. Limpr.) : suivi sur un site rural (vouzon, France). *Thèse Université Paris 7*, pp. 212.
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, Moilleron R, Colin JL, Rousselot O, Thomas W, de Pontevès C, Grosbois C, Thévenot D., 2006 : Historical perspective of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine river basin (France). *Science of the Total Environment*, in review.
- Scudlark, J.R., Conko, K.M., and Church T.M., 1994 : Atmospheric wet deposition of trace elements of Chesapeake bay : CBAB study year 1 results, *Atmospheric Environment*, 28, 1487-1498.
- Sweet, C. W., Weiss, A., and Vermette S.J., 1998 : Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes, *Water Air and Soil Pollution*, 103, 423-435.
- Thévenot, D., Moilleron R., Lestel L., Grommaire M.C., Vincent R., Cambier P., Bonté P., Colin J.L., de Pontevès C., and Meybeck M., 2006 : Seine river basin : tentative budget of metal pathways and river export (1994-2003) *Science of the Total Environment*, in review.
- Thöni, L., Schnyder, N. and Krieg, F., 1996: Comparison of metal concentrations in three species of mosses and metal freights in bulk precipitations, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, 703-708.

6. Annexes

6.1. Protocole de lavage métaux

En salle de lavage:

- 1- lavage du collecteur sali sur le terrain à l'eau tiède avec liquide vaisselle et éponge. Rinçage abondant à l'eau du robinet.
→ cette étape élimine les graisses, les dépôts solides, la poussière et les traces de doigts.
- 2- si le petit flacon n'a pas été pollué sur le terrain, on peut se passer du lavage.
- 3- Rinçage du collecteur et du flacon à l'eau osmosée.
- 4- Trempage 24h du collecteur et du flacon dans un bain contenant 2% de Décon 90 Prolabo.
→ élimine les ions et la matière organique.
- 5- rinçages à l'eau osmosée.
- 6- Trempage minimum 2 jours dans un bain acidifié à 2% HCl (de type HCl 36% Normapur).
→ élimine les contaminants métalliques.
- 7- rinçage à l'eau osmosée.

En salle blanche:

rinçages du collecteur et du petit flacon à l'eau milliQ.

- 1- Remplissage du flacon à l'eau milliQ acidifiée (0.2M en HCl suprapur).
- 2- Laisser le flacon pendant 15 jours en attente enveloppé dans 2 sacs en polyéthylène thermosoudés.
- 3- Mettre le collecteur dans un bac rempli d'HCl 0.2M pendant 5 jours.
- 4- Sortir le collecteur, le rincer à l'eau milliQ et le mettre à sécher sous la hotte.
- 5- Une fois sec, l'enfermer dans 2 sacs en polyéthylène thermosoudés, il est prêt à l'emploi.

Après 15 jours:

Le lundi avant la collecte: préparation des bidons de remplacement en salle blanche.

- 1- prendre un flacon de 60 mL et un de 500 mL qui ont été en attente pendant au moins 15 jours, les vider dans l'erenmeyer placé sous la hotte et les rincer plusieurs fois à l'eau milliQ, les peser à vide.
- 2- Mettre 60 mL d'eau milliQ dans le petit flacon.
- 3- Mettre 50 mL d'eau milliQ dans le grand.
- 4- Acidifier en utilisant la propipette munie d'un embout, utiliser HNO₃ suprapur.
Mettre HNO₃ dans le petit godet, rincer le bout de la pipette, vider le godet, le rincer à l'eau milliQ, remettre HNO₃, en prélever 600 L pour le petit flacon et 500 L pour le grand.
Peser les flacons et les bouchons et mettre dans un sac en PET thermosoudé.

De retour au labo:

Les flacons de collecte sont pesés.

6.2. Protocole de lavage mercure

En salle de lavage:

- 1- lavage du collecteur à l'eau tiède avec un détergent doux.
- 2- Rinçage du collecteur et du petit flacon à l'eau du robinet.
- 3- Trempage de l'ensemble pendant 5 jours dans un bain de HCl 10%.
- 4- Rinçages répétés du flacon à l'eau osmosée et rinçages du collecteur à l'eau du robinet.

En salle blanche:

- 1- rinçage du flacon 4 à 5 fois à l'eau milliQ.
- 2- Remplissage du flacon à l'eau milliQ acidifiée avec HCl suprapur de rinçage 0.1M.
- 3- Rincer le collecteur à l'eau du robinet et le mettre à tremper dans un bac d'eau du robinet pendant 3 jours minimum.
- 4- Après ces 3 jours, mettre des gants propres, sortir le collecteur et, sous le jet du robinet, mettre le filtre en téflon dans le collecteur et visser le capillaire.
- 5- Rincer l'extérieur du collecteur à l'eau milliQ et le mettre à sécher sous la hotte.
- 6- Laisser le flacon pendant 3 semaines en attente enveloppé dans 2 sacs thermosoudés.
- 7- Envelopper le collecteur une fois sec dans 2 sacs thermosoudés, il est maintenant prêt à l'emploi.

Après 3 semaines:

En salle blanche, le lundi avant la collecte:

- 1- prendre un grand flacon et 2 petits, les vider et les rincer plusieurs fois à l'eau milliQ
- 2- remplir un des petits avec de l'eau milliQ et le fermer hermétiquement.
- 3- Peser les deux autres à vide
- 4- Mettre 60 mL d'eau milliQ dans le petit et acidifier avec 600 L d'HCl suprapur, le fermer hermétiquement.
- 5- Mettre 50 mL d'eau milliQ dans le grand et acidifier avec 500 L d'HCl suprapur, le fermer hermétiquement.
- 6- Peser les deux flacons.

Les enfermer dans un sac thermosoudé.

6.3. Echantillonnage du dépôt atmosphérique (ETM)

Le protocole d'échantillonnage se compose des trois étapes suivantes :

Préparation du collecteur en salle blanche.

Tout équipement utilisé pour la collecte du dépôt doit avoir obligatoirement subi au préalable un lavage acide (annexe 6.1).

Deux flacons Téflon, de 500 et 60 mL, sont rincés à l'eau Milli-Q® puis séchés sous hotte à flux laminaire. Dans chacun des flacons, une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur® de Merck) est préparée. Le volume final de la solution qui est vérifié par pesée, est de 50 mL dans le flacon de 500 mL et de 60 mL dans le flacon de 60 mL. Les deux flacons sont ensuite scellés dans un double sac thermo soudé.

Après rinçage à l'eau Milli-Q® puis séchage sous hotte, l'entonnoir et le capillaire sont assemblés et scellés dans un double sac thermo soudé.

Installation du collecteur sur le site d'étude.

Avec précaution, le collecteur précédent est retiré du tube PVC en prenant garde de se placer face au vent et de ne pas toucher l'intérieur de l'entonnoir. Après avoir été rincé avec les 60 mL de solution acidifiée (flacon Téflon de 60 mL), l'entonnoir est dissocié du flacon récepteur. Les différents éléments sont alors emballés dans des sachets zips.

Une fois assemblé (l'entonnoir est vissé sur le flacon de 500 mL), le nouveau collecteur est installé à la place de l'ancien, dans le tube PVC.

De retour au laboratoire, l'entonnoir et son capillaire sont lavés (annexe 6.1). Le flacon est pesé, afin de déterminer la masse de précipitation collectée, puis stocké à l'obscurité et à température constante, en salle blanche, jusqu'à sa filtration.

Suite à de fortes pluies, le flacon récepteur peut déborder, rendant irréalisable le rinçage de l'entonnoir. Pour maintenir l'acidité du milieu 1 mL d'acide nitrique (HNO₃ 65 %, Suprapur® de Merck) est ajouté à l'échantillon.

Filtration de l'échantillon

Pour ne pas obstruer le capillaire de l'appareil d'analyse (ICP-AES) les échantillons doivent être filtrés. Une série de filtration est effectuée tous les dix échantillons. Après séchage, le filtre est stocké dans un cache filtre spécifique jusqu'à son analyse par fluorescence X.

6.4. Echantillonnage du dépôt atmosphérique (Hg)

Le protocole d'échantillonnage se compose des étapes suivantes :

Préparation du collecteur en salle blanche.

Trois flacons Téflon, un de 500 et deux de 60 mL, sont rincés à l'eau Milli-Q® puis séchés sous hotte à flux laminaire. Une solution acidifiée à 1 % (v/v) en acide chlorhydrique (HCl 33 %, Ultra Pur Acid de Romil) est versée dans le flacon de 500 mL et dans l'un des deux de 60 mL. Le volume final de la solution qui est vérifié par pesée, est de 50 mL dans le flacon de 500 mL et de 60 mL dans le flacon de 60 mL. Après fermeture à l'aide d'une pince multiprise en matériau PVC spécialement conçue à cet effet, les deux flacons sont scellés dans un double sac thermo soudé. Le second flacon de 60 mL, rempli d'eau et également scellé dans un double sac thermo soudé, est aussi apporté sur le terrain.

Après rinçage à l'eau du robinet puis séchage sous hotte, l'entonnoir, le film Téflon et le capillaire sont assemblés et scellés dans un double sac thermo soudé.

Installation du collecteur sur le site d'étude.

Avec précaution, le collecteur précédent est retiré du tube PVC en prenant garde de se placer face au vent et de ne pas toucher l'intérieur de l'entonnoir. Après avoir dissocié le flacon de l'entonnoir, ce dernier est rincé avec les 60 mL de solution acidifiée (flacon Téflon de 60 mL). Le rinçage est recueilli dans le troisième flacon de 60 mL après l'avoir vidé de son eau. Les différents flacons sont alors fortement fermés à l'aide de la pince avant d'être emballés dans des sachets zips.

Une fois assemblé (l'entonnoir est vissé sur le flacon de 500 mL), le nouveau collecteur est installé à la place de l'ancien, dans le tube PVC.

De retour au laboratoire, l'entonnoir et son capillaire sont lavés (annexe 6.2). Le flacon est pesé, afin de déterminer la masse de précipitation collectée, puis stocké à l'obscurité et à température constante en salle blanche jusqu'à son analyse.

6.5. Analyse par ICP-AES

La Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'argon à Couplage Inductif (ICP-AES) est une technique multiélémentaire, qui permet de doser simultanément de nombreux éléments.

L'échantillon liquide est, dans un premier temps, nébulisé puis séché à l'aide d'un nébuliseur ultrasonique. Les aérosols produits sont ensuite transportés sous flux d'argon vers une flamme à 8000 °K. Les éléments présents y sont atomisés dans un état excité. Chaque élément émet alors des photons de longueur d'onde caractéristique dont le flux est proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

1°) Caractéristiques opératoires et étalonnage

L'appareil utilisé est un Optima 3000 commercialisé par la firme Perkin-Elmer, équipé d'un nébuliseur ultrasonique Cetac. Les principaux paramètres d'analyse de l'appareil sont :

- puissance transmise à la torche à plasma : 1350 W
- débit de l'échantillon : 0.8 mL/min
- nombre de mesure par échantillons : 5

L'ICP-AES est calibrée par étalonnage externe, à partir de solutions multiélémentaires réalisées par dilution de solution mères en milieu nitrique à 1 %.

Les étalons sont donc :

Concervés dans des flacons en polyéthylène, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb - à 100 – 10⁻⁵ et 2 ppb,

Concervés dans des flacons en Téflon FEP- à 1 ppm en S, à 93,4 ppb en Si, 160 ppb en Li et 500ppb en P puis dilution par 10

Pour valider la justesse analytique, un échantillon certifié d'eau naturelle (SLRS-4) est régulièrement analysé.

2°) Traitement des résultats

Avant exploitation des données, un traitement des résultats relevés en sortie d'ICP est nécessaire. Il s'agit successivement :

de sélectionner les raies de mesure des éléments

Pour chaque élément, différentes raies d'émissions sont disponibles. Suivant la justesse des résultats obtenus, et notamment à partir du coefficient de variation calculé sur les cinq analyses effectuées par échantillon, un certain nombre de raies n'ont pas été prises en compte. Suivant les éléments, la valeur de concentration retenue sera la médiane d'une, de deux ou de trois raies

de calculer le seuil de détection

Lors de chaque dosage des échantillons en ICP, 10 blancs de filtration sont analysés. Ces blancs vont permettre de quantifier le niveau de base de la méthode analytique utilisée. Ainsi, dans un premier temps, à chaque valeur de concentration est retranchée la médiane de ces dix blancs. Dans un second temps, Le seuil de détection analytique est calculé à partir de ces blancs. Il équivaut à la médiane des blancs plus 3 fois la valeur de l'écart type sur ces dix mesures. Si la valeur de concentration fournie par l'ICP est supérieure à cette valeur limite, elle est considérée comme détectable et est acceptée. Dans le cas contraire, elle est rejetée et on retient comme valeur de concentration la valeur correspondant au seuil de détection.

Dans un premier temps, la médiane des 10 blancs de filtration est retranchée à chaque valeur de concentration.

Dans le cas où la concentration en sortie d'ICP était inférieure à la limite de détection un signe "<" sera appliqué devant la concentration ainsi recalculée pour indiquer que cette valeur n'est qu'indicative.

6.6. Analyse par fluorescence X

Cette méthode permet l'analyse élémentaire de l'aérosol et de la fraction insoluble des précipitations. Elle ne nécessite aucune préparation particulière de l'échantillon dès lors qu'il est déposé en couche mince sur le filtre servant de support solide. Dans ce cas l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle à la masse élémentaire de l'échantillon.

La spectrométrie de fluorescence X est basée sur la mesure d'intensité du rayonnement X issu d'une transition électronique des couches profondes d'un atome, en général K et L, spécifique de cet atome. Cette transition est provoquée par un photon incident X d'énergie suffisante pour arracher un électron des couches internes. L'atome revient rapidement à son état fondamental grâce à la transition d'un électron des couches externes vers la couche interne.

Caractéristiques de l'équipement :

FX Philips PW 2404

Tube Rh

Puissance 2000 à 3500W

Cache en téflon pour l'ensemble des analyses.

6.7. Analyse du mercure

Le principe du dosage du mercure utilisé dans ces protocoles repose sur la volatilité du mercure élémentaire (Hg°) à la température ambiante. La vapeur du mercure est quantifiée par spectrophotométrie en fluorescence atomique. Le nuage de mercure est soumis à l'excitation d'un faisceau lumineux de longueur d'onde 254 nm, et la fluorescence émise à la même longueur d'onde est mesurée par un photomultiplicateur orienté à 90° du faisceau d'excitation.

L'analyse du mercure, séparé sous forme dissoute et particulaire après une étape de filtration, se fait impérativement sous hotte à flux laminaire de classe 100 ou dans une salle propre, après une étape de filtration et s'effectue en 2 étapes : préconcentration sur piège de sable doré suivie de l'analyse proprement dite.

Dans les eaux de pluie, le mercure est présent sous 2 états chimiques d'oxydation : Hg° ou Hg(II) . Les formes divalentes peuvent s'associer avec des composés organiques pour former des molécules telles que CH_3Hg^+ . La forme élémentaire (Hg°) est volatile. En pratique, les formes les plus fréquemment retrouvées sont Hg° , Hg^{2+} et ses complexes, CH_3Hg^+ et ses complexes. Il est donc nécessaire de transformer toutes les formes de mercure présentes dans l'échantillon sous forme élémentaire, afin de le rendre volatil.

Dans la première étape, la ligne de pré-concentration débute par une dissociation du mercure de ses complexes organiques par utilisation du BrCl . Les traces de brome pouvant interférer lors de la fixation du mercure sur l'or, on utilisera de l'hydroxylamine dans le but de neutraliser le BrCl en excès. Ensuite, les formes mono et divalentes du mercure sont réduites en Hg° par SnCl_2 , à l'intérieur d'une éprouvette graduée. Le bulage d'argon permet l'entraînement du mercure volatil qui se fixe sur le piège de collecte.

Sur la ligne analytique, le piège de préconcentration est chauffé à 500°C sous un flux d'argon. Ceci permet de dissocier le mercure du piège de « collecte » et de le transférer sur le piège « analytique ». Lorsque ce dernier est chauffé, le mercure libéré à l'état de vapeur traverse la cellule d'un spectrophotomètre en fluorescence atomique où il est détecté. Le calcul de la concentration se fait à partir de la hauteur du pic par comparaison avec la hauteur de pic du standard. Celui-ci est obtenu par injection d'air saturé en mercure. La température de l'air doit être prise en compte pour le calcul de la quantité de mercure injectée.

Un piège de sable doré est constitué de tubes de verre en quartz remplis d'adsorbant doré. Cet adsorbant est sous la forme de sable revêtu d'une fine couche d'or. Ces pièges sont liés à une ligne analytique et coiffés afin d'éviter tout accès d'air.

6.8. Données météorologiques

Prélèvements		Précipitation sur la période (mm)	Température sur la période (°C)		
Date début	Date fin		médiane	maximale	minimale
11/12/2001	18/12/2001	0.2	-1.3	4.6	-8.7
18/12/2001	25/12/2001	2	-1.2	3.2	-10.6
25/12/2001	01/01/2002	42	0.6	10.1	-7.5
01/01/2002	08/01/2002	0	-0.7	7.9	-6.2
08/01/2002	15/01/2002	9.4	4.6	9.1	-2.2
15/01/2002	22/01/2002	6.2	5.5	11.8	-1.4
22/01/2002	29/01/2002	12.8	9.5	14.4	3.6
29/01/2002	05/02/2002	5.6	9.8	17.4	4.0
05/02/2002	12/02/2002	12.8	8.6	15.4	-1.9
12/02/2002	19/02/2002	33.6	3.4	15.7	-2.9
19/02/2002	26/02/2002	23.8	7.2	12.6	-1.1
26/02/2002	05/03/2002	9.8	5.1	12.3	-4.1
05/03/2002	12/03/2002	1.2	8.0	18.7	-2.5
12/03/2002	19/03/2002	32.4	10.8	23.1	5.0
19/03/2002	26/03/2002	2.2	10.9	17.4	-3.4
26/03/2002	02/04/2002	0.2	8.4	22.4	-2.1
02/04/2002	09/04/2002	3.2	10.6	21.9	2.2
09/04/2002	16/04/2002	1.4	8.1	16.3	-1.1
16/04/2002	23/04/2002	1.2	10.6	23.9	-0.6
23/04/2002	30/04/2002	4.2	11.6	27.2	2.3
30/04/2002	07/05/2002	16.6	9.5	23.1	1.2
07/05/2002	14/05/2002	20.2	13.2	25.8	4.2
14/05/2002	21/05/2002	7.4	16.4	31.2	3.9
21/05/2002	28/05/2002	17	12.3	28.4	4.8
28/05/2002	04/06/2002	12	16.1	32.0	4.2
04/06/2002	11/06/2002	61.8	14.6	21.7	7.4
11/06/2002	18/06/2002	0.4	20.9	36.7	10.2
18/06/2002	25/06/2002	9.2	19.4	30.4	8.2
25/06/2002	02/07/2002	2	16.4	29.5	5.5
02/07/2002	09/07/2002	14	15.5	30.7	6.8
09/07/2002	16/07/2002	18.4	16.1	26.8	7.5
16/07/2002	23/07/2002	0	20.6	32.4	7.9
23/07/2002	30/07/2002	1.2	22.2	37.5	10.7
30/07/2002	06/08/2002	23	16.4	27.1	7.7
06/08/2002	13/08/2002	5.6	15.7	26.5	7.2
13/08/2002	20/08/2002	21.4	21.0	35.7	10.8
20/08/2002	27/08/2002	23.8	16.1	25.9	8.6
27/08/2002	03/09/2002	11	17.2	26.7	8.1
03/09/2002	10/09/2002	12.4	14.8	24.6	9.2
10/09/2002	17/09/2002	0	12.8	24.7	6.1
17/09/2002	24/09/2002	2	14.25	27.6	4.1
24/09/2002	01/10/2002	0.6	8.6	24.7	-0.1
01/10/2002	08/10/2002	4.2	12.6	24.5	1.2
08/10/2002	15/10/2002	3.8	11.8	21.7	1.9
15/10/2002	22/10/2002	24.6	11.4	19.6	0.6
22/10/2002	29/10/2002	39.6	11.6	17.7	0.1
29/10/2002	05/11/2002				
05/11/2002	12/11/2002				
12/11/2002	19/11/2002		45.7	57.1	11.4
19/11/2002	26/11/2002	39.2	6.9	11.9	0.3
26/11/2002	03/12/2002	7.6	6.2	10.4	-0.2
03/12/2002	10/12/2002	4.2	2.5	8.2	-0.7
10/12/2002	17/12/2002	22.6	6.8	9.9	0.9
17/12/2002	24/12/2002	18.6	8.3	13.4	-2.2
24/12/2002	31/12/2002	30.6	9.8	12.9	5.2

Prélèvements		Précipitation sur la période (mm)	Température sur la période (°C)		
Date début	Date fin		médiane	maximale	minimale
31/12/2002	07/01/2003	38.2	6.85	6.95	6.7
07/01/2003	14/01/2003	0	-5.6	-5.25	-5.8
14/01/2003	21/01/2003	15.2	2.95	3.1	2.9
21/01/2003	28/01/2003	11.2	5.7	5.8	5.65
28/01/2003	04/02/2003	37	2.1	2.35	1.8
04/02/2003	11/02/2003	6.4	2.4	2.5	2.3
11/02/2003	18/02/2003	0	-2.15	-1.8	-2.3
18/02/2003	25/02/2003	1	4.05	4.2	3.7
25/02/2003	04/03/2003	13	9.4	9.55	9.3
04/03/2003	11/03/2003		9.2	9.4	9
11/03/2003	18/03/2003		7.35	7.75	7.05
18/03/2003	25/03/2003	0	8.05	8.75	7.65
25/03/2003	01/04/2003	1.2	12.7	13	12.3
01/04/2003	08/04/2003	0.6	7.4	7.7	7.1
08/04/2003	15/04/2003	1.8	9.8	10.2	9.2
15/04/2003	22/04/2003	0	13.4	14.2	13
22/04/2003	29/04/2003	26	13.9	14.25	13.7
29/04/2003	06/05/2003	66.8	12.8	13.2	12.5
06/05/2003	13/05/2003	3.2	13.2	13.6	13
13/05/2003	20/05/2003	18.6	13.65	14.05	13.1
20/05/2003	27/05/2003	8.6	13.8	14.3	13.6
27/05/2003	03/06/2003	15.4	20.3	20.8	19.35
03/06/2003	10/06/2003	8.2	20.8	21.3	20.1
10/06/2003	17/06/2003	11.2	23.1	23.9	22.3
17/06/2003	24/06/2003	0.2	21.85	22.3	21.35
24/06/2003	01/07/2003	35.4	19.7	20.2	19.2
01/07/2003	08/07/2003		21.9	22.7	20.8
08/07/2003	15/07/2003	0	24.3	25.65	23.4
15/07/2003	22/07/2003	4	21.7	22.7	20.8
22/07/2003	29/07/2003				
29/07/2003	05/08/2003		26.65	27.35	25.75
05/08/2003	12/08/2003	0	30.05	31	29.15
12/08/2003	19/08/2003	15.4	22.4	22.95	21.75
19/08/2003	26/08/2003	0	21.1	21.85	19.85
26/08/2003	02/09/2003	4.8	18.3	18.85	17.65
02/09/2003	09/09/2003	33.6	15.1	15.45	14.7
09/09/2003	16/09/2003		15.1	15.5	14.75
16/09/2003	23/09/2003	8.4	15.75	16.25	15.1
23/09/2003	30/09/2003	0	11.4	11.9	11.2
30/09/2003	07/10/2003	35	12.1	12.2	11.9
07/10/2003	14/10/2003	3.4	12.9	13.1	12.6
14/10/2003	21/10/2003	18.8	6.25	6.6	6.1
21/10/2003	28/10/2003	8.2	2.75	2.9	2.45
28/10/2003	04/11/2003		7	7.1	6.7
04/11/2003	11/11/2003	2	5.9	6.2	5.7
11/11/2003	18/11/2003	9.2	6.6	6.7	6.45
18/11/2003	25/11/2003	9.4	9.9	10	9.8
25/11/2003	02/12/2003	52.2	6.1	6.2	6.1
02/12/2003	09/12/2003	1.8	3.35	3.6	3.2
09/12/2003	16/12/2003	16.4	4.75	5.1	4.25
16/12/2003	23/12/2003	11.4	2.3	2.5	2.15
23/12/2003	30/12/2003	14.4	5.95	6.1	5.8