

# Protocole d'étude de la retombée de polluants métalliques dans le milieu marin dans le cadre du programme ATMOS de la Commission de Paris

## *Study protocol of the fallout of metal pollutants in the marine environment within the Paris Commission Atmos program*

par Alain LE BIHAN (\*), Jean-Yves CABON (\*), Georges TYMEN (\*\*)

### RÉSUMÉ

Cet article décrit brièvement les travaux réalisés dans le cadre général de la commission de Paris (PARCOM), dont les objectifs sont de mettre en œuvre les moyens de lutte contre la pollution marine d'origine tellurique. On rappelle plus particulièrement les activités du sous-groupe de travail ATMOS, dont la mission pilote consiste à prendre en considération les apports atmosphériques de polluants aux eaux de la Convention et de les comparer aux autres apports.

Parmi ces polluants, les métaux lourds de la « liste noire » (Hg et Cd), et de la « liste grise » (Cu, Pb, As, Ni, Cr, Zn) contenus dans la retombée humide, ainsi que les substances majeures comme  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  font aujourd'hui partie d'un programme exhaustif de surveillance de l'atmosphère (CAMP), établi à partir de plusieurs stations côtières pour la plupart réparties autour de la Mer du Nord. On se propose ainsi de décrire les différents aspects du protocole s'y rattachant, puis de rapporter les résultats des différents exercices d'intercalibration des méthodes d'analyse et d'échantillonnage des retombées humides réalisées dans le cadre de ce programme ainsi que des données récentes enregistrées à la station française F1 et comparées à celles des autres stations du réseau.

### ABSTRACT

*In this paper, missions of Paris Commission (PARCOM) and more particularly activities of the ATMOS working group on the atmospheric input of pollutants to convention waters, are briefly reported. For this concern, trace metals of the « black list » (Hg, Cd), and of the « grey list » (Cu, Pb, As, Ni, Cr, Zn), both with other substances as  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$ , contained in wet deposition, are measured at several coastal stations almost situated around the North sea, in the frame of the Comprehensive Atmospheric Monitoring Program (CAMP). The protocol of this study was presented both with conclusions of different intercomparison exercises of analysis and sampling methods. Some data observed at the F1 french coastal station were also given and compared with observations of other stations of the network.*

## I. - Introduction

La Commission de Paris a été créée par la Convention pour la Prévention de la Pollution Marine Tellurique, dite Convention de Paris.

(\*) URA 322 « Chimie, Électrochimie moléculaires et chimie analytique », UFR Sciences et Techniques, 6, avenue Victor Le Gorgeu, BP 452, 29275 Brest Cedex.

(\*\*) Laboratoire de Physique des Aérosols et de Radioactivité Atmosphérique, UFR Sciences et Techniques, 6, avenue Victor Le Gorgeu, BP 452, 29275 Brest Cedex.

Ratifiée en 1974 par les pays riverains de la Mer du Nord et de l'Atlantique, elle est entrée en vigueur en 1978. Cette convention stipule que les parties contractantes adoptent individuellement et conjointement des moyens de lutte contre la pollution marine d'origine tellurique, y compris les apports atmosphériques dus aux émissions de polluants dans l'atmosphère. La convention de Paris entretient des liens très étroits avec la convention d'Oslo, ratifiée peu de temps auparavant (1972) mais se préoccupant plutôt de la Prévention de la Pollution Marine par les opérations d'immersions.

Dès 1978, un groupe de travail technique permanent (GTT) s'est mis en place, ayant pour objectifs essentiels la résolution des problèmes

techniques et scientifiques et l'appréciation de leurs conséquences politiques. Dans le cadre de ce groupe se sont créés par la suite, un certain nombre de sous-groupes plus spécifiques (figure 1) dont le groupe de travail ATMOS qui date de 1983. Il a pour mission pilote de se préoccuper des apports atmosphériques de polluants et d'en évaluer l'importance par rapport aux autres voies d'apport.

Dès juin 1987, la plupart des Parties contractantes à la Convention de Paris avaient désigné une ou plusieurs stations côtières, réparties initialement autour de la Mer du Nord afin d'assurer une couverture adéquate de celle-ci. La couverture s'est par la suite élargie grâce à l'implantation de stations côtières en Atlantique Nord-Est dont celle de Porspoder (1988) à l'initiative du Ministère de l'Environnement.

Les travaux du groupe ATMOS ont conduit à l'élaboration du programme exhaustif de surveillance continue de l'atmosphère (CAMP), avalisé par la 13<sup>e</sup> réunion de la Commission de Paris en 1991. Mais dès 1990, 15 stations correspondant à 9 pays, participent au programme de surveillance du CAMP. La localisation de ces stations est indiquée sur la figure 2.

Cet article se propose de décrire quelques étapes de l'accès à un protocole d'étude de la retombée de polluants métalliques en trace dans le milieu marin exploitable dans le cadre du CAMP, de fournir une estimation de l'exactitude actuellement envisageable pour ces différentes étapes, de préciser les modalités d'exploitation

des résultats à partir des divers exercices d'intercalibration récemment entrepris et de rapporter les résultats de ces dernières années quant aux apports de ces métaux dans la Mer du Nord.

Les données exploitées proviennent de nos résultats personnels, des mesures et calculs du CAMP [1] et des intercomparaisons organisées par le Swedish Environmental Research Institute (IVL) en Suède en 1990, à Aspreten pour l'ensemble des éléments excepté le mercure [2] et à Göteborg pour le mercure [3].

## 2. - Programme exhaustif de surveillance de l'atmosphère (CAMP)

Le CAMP constitue l'aboutissement des travaux du programme pilote initié dès 1983. Il s'appuie depuis 1990 sur les interventions suivantes :

- Mesure des retombées humides de substances prioritaires, à savoir Cd, Hg, azote nitrique ( $\text{NO}_3^-$ ), azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) ainsi que des substances composant la « liste grise » ci-après : As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, aux stations répertoriées à la figure 2, qui assurent une large couverture de la Mer du Nord.

Par ailleurs quelques rares stations effectuent des dosages de substances organohalogénées parmi lesquelles les alpha HCH et les gamma-HCH sont considérés comme faisant partie des paramètres obligatoires du CAMP.

Figure 1.

Schéma d'organisation des groupes et sous-groupe de travail des commissions de Paris et d'Oslo.  
*Organization diagram of the working groups and sub-groups of the Paris and Oslo commissions.*

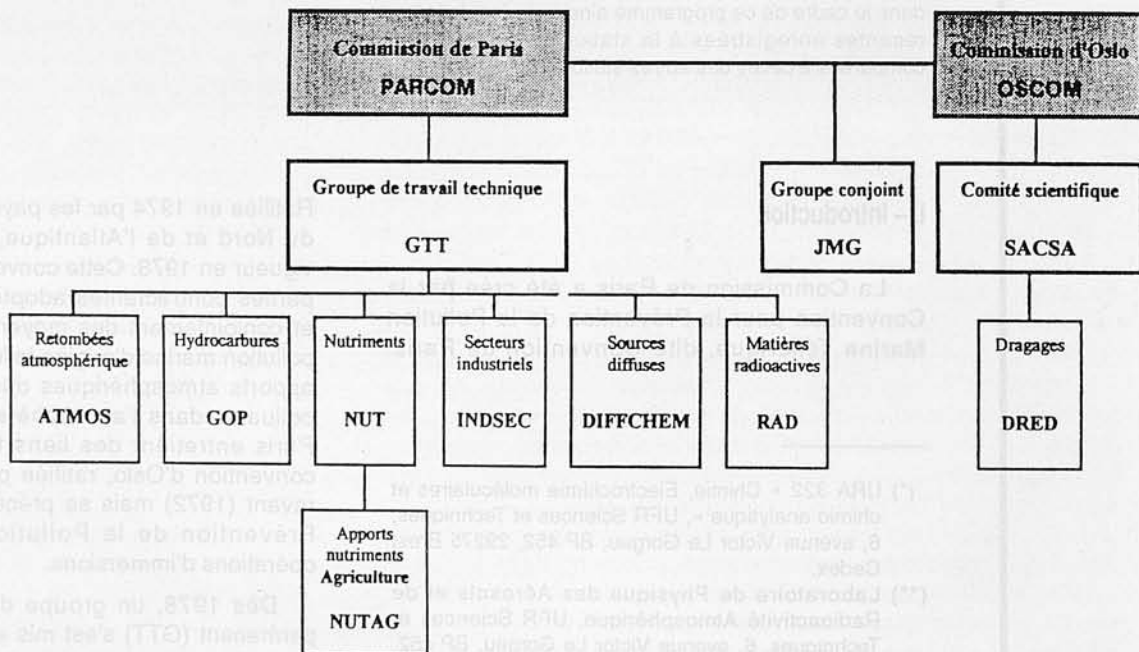


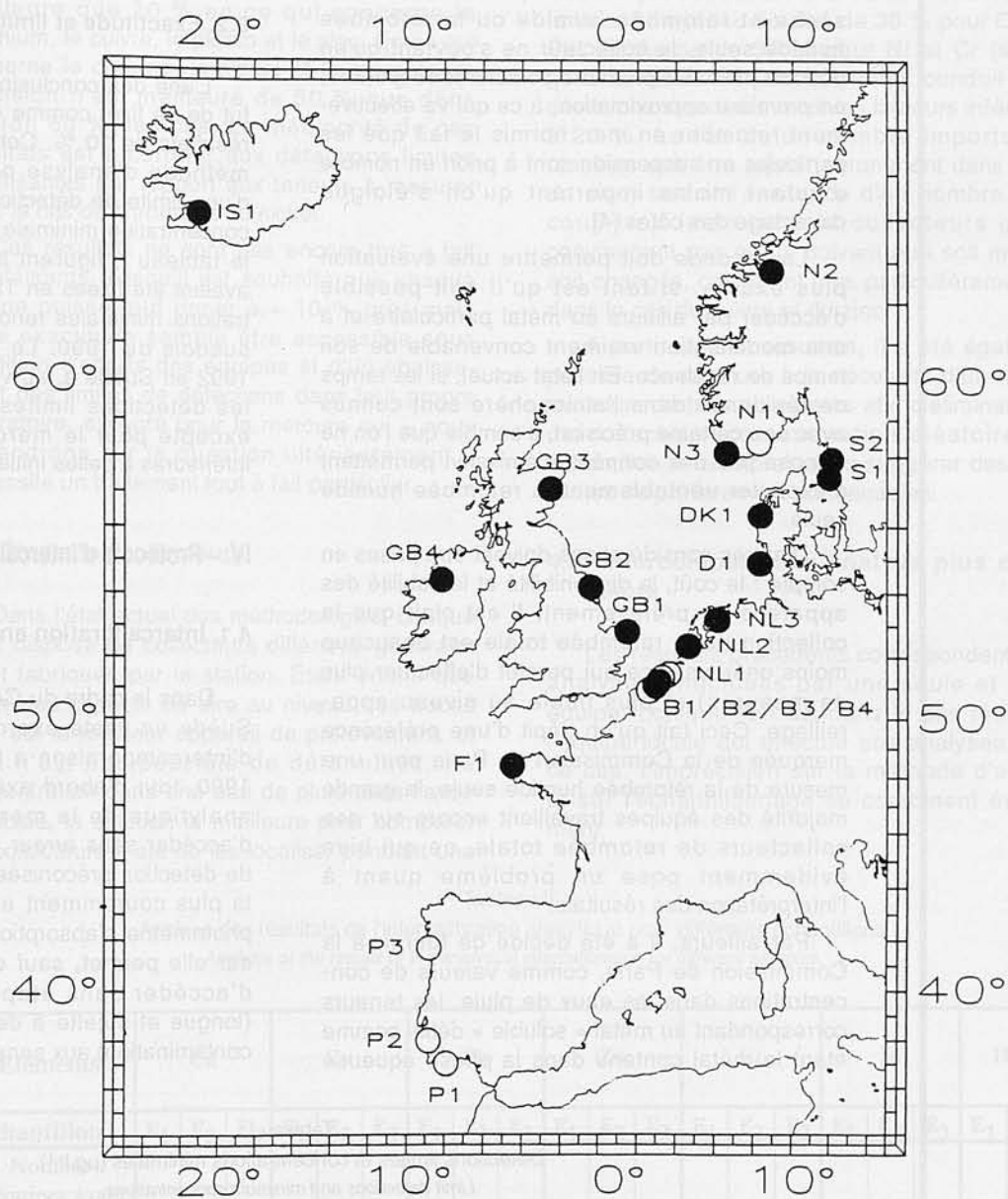
Figure 2.

Localisation des stations côtières ATMOS 1990.

(Source : MUDAB, UBA-UMPLIS/BSH ; rapport comm. Oslo et Paris, juillet 1992).

Location of the 1990 ATMOS coast stations.

(Source : MUDAB, UBA-UMPLIS/BSH ; Oslo-Paris common report, July 1992).



– Organisation simultanée des exercices d'intercomparaison des méthodes d'analyse et d'échantillonnage afin de valider les mesures de terrain.

### 3. – Critères d'exploitation des mesures

Pour que les résultats fournis par les stations soient exploitables, il est nécessaire que :

– les stations soient en nombre suffisant et correctement localisées ;

– le nombre de mesures fournies soit aussi conséquent que possible ;

– les mesures correspondent à un même paramètre bien défini et soient fournies avec l'exactitude qui convient.

En janvier 1988, un séminaire réunissait, à Brest, les responsables des laboratoires participant aux mesures. Le but en était de poser les bases d'un protocole commun concernant les paramètres à mesurer et les résultats s'y afférant. Il convient d'en rappeler brièvement les conclusions.



### 3.1. Définition « chimique » du paramètre à mesurer

Il convient en premier lieu de définir quelle fraction de la retombée atmosphérique doit être dosée : la retombée totale qui inclut retombée sèche et retombée humide ou la retombée humide seule, le collecteur ne s'ouvrant qu'en période pluie. La première semble correspondre, en première approximation, à ce qui va effectivement retomber en mer, hormis le fait que les particules en suspension sont à priori en nombre d'autant moins important qu'on s'éloigne davantage des côtes [4].

La seconde doit permettre une évaluation plus exacte, si tant est qu'il soit possible d'accéder par ailleurs au métal particulaire et à une modélisation vraiment convenable de son temps de résidence. En l'état actuel, si les temps de résidence dans l'atmosphère sont connus avec une certaine précision, il semble que l'on ne dispose pas des données d'émission permettant d'exploiter véritablement la retombée humide seule.

D'autres considérations doivent être prises en compte : le coût, la disponibilité et la fiabilité des appareils de prélèvement. Il est clair que la collection de la retombée totale est beaucoup moins onéreuse (ce qui permet d'effectuer plus de mesures) et plus fiable au niveau appareillage. Ceci fait qu'en dépit d'une préférence marquée de la Commission de Paris pour une mesure de la retombée humide seule, la grande majorité des équipes travaillent encore sur des collecteurs de retombée totale, ce qui bien évidemment pose un problème quant à l'interprétation des résultats.

Par ailleurs, il a été décidé de fournir à la Commission de Paris, comme valeurs de concentrations dans les eaux de pluie, les teneurs correspondant au métal « soluble » défini comme étant le métal contenu dans la phase aqueuse

lorsque la concentration en acide nitrique est, en fin de collection de l'échantillon, égale à 0,5 %. Sauf cas particulier, de ce point de vue, tous les résultats actuellement fournis par les laboratoires sont homogènes.

### 3.2. Exactitude et limite de détection

L'une des conclusions du séminaire de Brest fut de se fixer comme objectif une précision des résultats de 10 %. Cette valeur implique que la méthode d'analyse proprement dite dispose d'une limite de détection égale au dixième de la concentration minimale prévisible à mesurer. Sur le tableau I, figurent les détections limites qui avaient été fixées en 1988 ainsi que les concentrations minimales rencontrées lors de l'exercice suédois de 1990. Le Séminaire de travail de 1992 en Suède a, au vu de ces valeurs, redéfini les détections limites souhaitables qui sont, excepté pour le mercure, entre 5 et 10 fois inférieures à celles initialement prévues.

## IV. – Protocole d'intercalibration

### 4.1. Intercalibration analytique

Dans le cadre du CAMP et sous l'égide de la Suède un vaste exercice d'intercalibration et d'intercomparaison a été entrepris à partir de 1990, tout d'abord axé sur la partie purement analytique de la mesure, afin de permettre d'accéder sans erreur systématique aux limites de détection préconisées. La méthode d'analyse la plus couramment employée est la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme car elle permet, sauf dans le cas du mercure, d'accéder sans étape de préconcentration (longue et sujette à des risques importants de contamination) aux sensibilités requises.

Tableau I.  
Détections limites et concentrations minimales ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).  
*Limit detections and minimum concentrations.*

Eléments	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Cr	Ni	Hg
D.L. 1988	0,02	0,2	0,4	1	0,1	0,2	0,5	0,001
C <sub>minimum</sub>	0,035	0,34	0,6	2,7	0,2	0,22	0,6	0,008
D.L. souhaitables	0,003	0,03	0,04	0,2	0,02	0,02	0,06	0,001

Les résultats de l'intercalibration réalisée sont reportés dans le tableau II. Ils montrent que, selon l'élément, au moins 4 équipes sur 5 et au mieux 6 équipes sur 7, parviennent, sur des échantillons inconnus de l'analyste, à la valeur « supposée » exacte avec une précision meilleure que 20 % en ce qui concerne le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. En ce qui concerne le chrome, le nickel et le mercure, la précision n'est meilleure de 50 % que dans environ 60 % des cas. La médiocrité de ces résultats est à corrélérer aux détections limites insuffisantes par rapport aux teneurs à mesurer dans le cas du chrome et du nickel.

Ces résultats ne sont pas encore tout à fait satisfaisants puisqu'il est souhaité que chaque équipe puisse tout doser à + 10 % près mais cette exactitude semble être accessible sous condition d'efforts des équipes et d'un abaissement des limites de détections dans leur propre laboratoire, excepté pour le mercure qui – nous reviendrons sur la question ultérieurement – nécessite un traitement tout à fait particulier.

#### 4.2. Étude des collecteurs

Dans l'état actuel des méthodologies, chaque pays dispose de collecteurs différents généralement fabriqués par la station. Étant donné que nul n'était capable de dire au niveau des traces quel est le meilleur appareil de prélèvement, et qu'il n'est pas possible de déterminer une concentration dans une eau de pluie sans l'avoir collectée, la solution la meilleure pour comparer les collecteurs a été de les localiser pendant une

période donnée au même endroit. Cette opération s'est déroulée en 1990 à Aspveten en Suède, tous les dosages étant effectués par la même équipe.

L'analyse des résultats obtenus (tableau III) montre que l'exclusion des valeurs s'écartant de la valeur moyenne de plus de 30 % pour Cd, Cu, Pb, Zn As ou de 50 % pour Ni et Cr (soit en général moins de une sur trois), conduit à des déviations standards relatives toujours inférieures à 20 %. Le fait qu'un nombre important de résultats doit être rejeté (notamment dans le cas du zinc) traduit l'existence d'un nombre beaucoup trop important de collecteurs qui ne conviennent pas et qui doivent être soit modifiés soit changés, ceci étant plus particulièrement net dans le cas du cuivre et du zinc.

A partir de ces résultats, il a été également possible de conclure à la nécessité d'un nombre minimum de trois collecteurs afin d'éliminer l'effet de collection (contamination aléatoire d'un échantillon à l'air libre) et de suggérer des périodicités de prélèvement convenables.

#### 4.3. Intercomparaison analyse plus collecteurs

Les résultats précédents correspondent à des analyses effectuées par une seule et même équipe. Lorsque l'on est dans le cas réel, c'est l'équipe locale qui effectue ses analyses. Dans ce cas, l'imprécision sur la méthode d'analyse et sur l'échantillonnage se combinent évidemment.

Tableau II.  
Analyse des résultats de l'intercalibration analytique pour différents échantillons.  
*Analysis of the results of the analytical intercalibration for different samples.*

Eléments	Cd			Cu			Pb			Zn			Cr			Ni			Hg	
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
Nombre d'équipes ayant effectué les dosages	5	5	5	7	7	7	7	7	7	7	7	7	5	5	5	5	5	5	6	6
Nombre d'équipes obtenant une précision meilleure :																				
- que 20 %	4	5	4	7	5	7	6	6	6	6	6	6								
- que 50 %													5	3	3	3	5	4	4	4
Déviations standard relative %	19	11	12	22	11	13	5	11	7	8	11	12	40	25	23	45	33	29	27	19

Tableau III.

Comparaison des collecteurs. Résultats éliminés et reproductibilités des valeurs.  
*Comparison of the collectors. Eliminated results and reproductibility of the values.*

Eléments	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Cr
Nombre de résultats total	35	35	35	35	33	35	35
Nombre de résultats éliminés pour causes d'imprécision :							
supérieure à 30%	10	14	7	14	1	-	-
supérieure à 50%						6	11
Déviatoin standard relative (%) des résultats maintenus	14	18	1	19	14	18	15

Le tableau IV regroupe les résultats des mesures effectuées par les différentes équipes sur une même eau de pluie collectée avec leur appareil dans la même localisation. Il indique les valeurs qui s'écartent de moins de 30 % d'une valeur moyenne. Elles sont au nombre de 7 sur 8 pour le cadmium ; 4 sur 9 pour le cuivre ; 5 sur 9 pour le plomb ; 5 sur 8 pour le zinc. Les valeurs qui s'écartent de moins de 50 % de la valeur moyenne sont au nombre de 3 sur 5 pour le chrome ; 4 sur 7 pour le nickel et de 3 sur 4 pour l'arsenic.

Une explication liée soit aux résultats purement analytique des laboratoires, soit aux

résultats de la comparaison des collecteurs permet dans la plupart des cas, d'éliminer raisonnablement les valeurs qui s'écartent ainsi de la valeur moyenne.

Dès lors que ces valeurs ont été éliminées, bien évidemment la précision est améliorée. Elle est alors voisine ou meilleure que 25 %.

Ceci souligne que la précision envisagée lors du séminaire de Brest en 1988 n'est pas encore accessible, et ceci même si la valeur moyenne considérée ici comme exacte, l'est effectivement.

Tableau IV.

Intercomparaison (analyse + collecteur) des retombées humides totales.

Valeurs mesurées par les différentes équipes à une même localisation ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Les résultats entre parenthèses sont éliminés pour cause d'imprécision. L'indice A ou C indique que cette imprécision est à corrélérer avec l'imprécision de la méthode d'analyse (A) ou à un problème de collecteur (C). L'absence d'indice traduit une cause non déterminée.

*Intercomparaison (analysis + collector) of total moist fallout. Values measured by the different teams at the same location.*

numéro de l'équipe	Métal						
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	As
1 invité	18	(507) <sub>C</sub>	(783)	1503	(63) <sub>A,C</sub>	(101) <sub>C,A</sub>	
2		(33)	566			25	(5)
3	(183) <sub>C</sub>	(466) <sub>C</sub>	(884) <sub>A,C</sub>				
4 invité	23	151	344	725			
5	18	(502) <sub>C</sub>	400	(4213) <sub>A,C</sub>	(146) <sub>C</sub>	44	
UBO France	16	124	522	846	21	(85) <sub>C</sub>	49
7	13	92	618	5306 <sub>C</sub>		27	87
8	24	(520) <sub>C</sub>	649	(7765) <sub>C</sub>	38	(259) <sub>C</sub>	
9	14	161	(318) <sub>A,C</sub>	1411	20	52	62
Moyenne ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	18	132	551	1093	26	37	66
Déviatoin standard relative %	23	23	18	28	26	35	29



#### 4.4. Protocole mis en œuvre à la station française F1

Depuis 1989, notre équipe effectue des mesures sur les retombées atmosphériques à la pointe de Bretagne à l'aide de collecteurs de retombée totale conçus localement.

Ces collecteurs tout à fait simples sont réalisés entièrement en polyéthylène. Ils sont équipés d'un tamis 250 µm en nylon pour éviter les insectes et protégés entièrement des déjections d'oiseaux par un filet de nylon (5 mesh). Ils sont situés à 2 m du sol et entièrement lavés à l'acide puis à l'eau ultrapure avant emploi.

Collectés tous les 15 jours, les échantillons sont acidifiés à l'acide nitrique suprapur 0,5 % et les teneurs en métaux sont déterminées directement par spectrophotométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique et correction Zeeman. Ceci dans des conditions d'atomisation qui ont dû être précisées [5] par nous-mêmes afin d'éviter certaines erreurs systématiques liées à la présence de sels minéraux dans les échantillons. Dans ces conditions, une calibration directe à partir de standards préparés en milieu acide nitrique 0,5 % est possible.

Une étude effectuée localement sur la variabilité de l'ensemble du protocole analytique (analyse + prélèvement pour 6 collecteurs), sur une période de 9 mois en 1992, a permis de mettre en évidence une bonne reproductibilité des résultats, comme l'indique le tableau V. On peut également noter la grande dispersion des concentrations à déterminer : des teneurs minimales très faibles correspondent à une période de forte pluviosité (43,3 mm), tandis que des concentrations minimales élevées sont observées à une période de faible pluviosité (0,5 mm). Enfin, l'intercalibration ainsi que l'intercomparaison montrent que le protocole complet que nous avons développé semble très convenable.

A titre indicatif les concentrations pondérées moyennes mesurées en 1990 aux différentes stations, sont répertoriées dans le tableau VI. Ces valeurs montrent que les concentrations à la station F1 sont soit les plus faibles (Cd, As, Cr, Cu) soit parmi les plus faibles (Ni, Pb, Zn) confirmant que la localisation de cette station a conduit à fournir des valeurs utilisables pour l'estimation des teneurs en amont des sources de pollution.

#### 4.5. Cas du mercure

Le cas du mercure, un des éléments de la liste noire ciblé par la Commission de Paris, s'avère particulièrement difficile à traiter : en effet, seuls 6 pays ont fait l'effort de participer à l'intercalibration analytique à laquelle quatre (dont notre équipe), obtiennent des résultats convenables. Sur les quatre équipes ayant participé à l'intercomparaison complète en Suède, une n'accède pas à la même fraction du mercure total que les 3 autres. Il en résulte qu'en définitive seules 2 équipes peuvent être éventuellement considérées comme à même d'effectuer de tels dosages avec au mieux 50 % de précision. En fait le mercure se situe dans une gamme de concentration si faible ( $10^{-12}$ - $10^{-11}$  mole.l<sup>-1</sup>) qu'aucune équipe – qui ne participe déjà à un programme sur cet élément – ne souhaite se lancer dans la collecte et les mesures.

Avant 1992, il n'existait pas de protocole « admis comme convenable » auquel se référer, ni bien entendu de collecteur type correct. Il ressort des travaux conséquents entrepris depuis 1990, qu'une seule méthode d'analyse relativement peu onéreuse, permet d'accéder véritablement aux limites de détections nécessaires à savoir la fluorescence atomique après préconcentration [6]. L'accès par la spectrophotométrie d'absorption atomique, après préconcentration, est également possible [7]. Il en a résulté également des indications claires sur les maté-

Tableau V.

Concentrations et reproductibilité des analyses à la station F1 en 1992 (en µg/l)  
(6 collecteurs ; 17 périodes de prélèvement ; précipitation minimum : 0,5 mm ; précipitation maximum : 43,3 mm).  
*Concentrations and reproductibility of the analyses at the F1 station in 1992.*

	C <sub>minimum</sub>	C <sub>maximum</sub>	C <sub>moyenne</sub>	Déviati on standard relative (%)
Cd	0,004	2,41	0,04	27
Cu	0,16	55	0,9	19
Pb	0,2	89,9	1,76	16
Zn	0,7	423	6,39	17
Cr	0,03	7,6	0,18	23
Ni	0,18	26,6	0,59	17
Na	7,8 10 <sup>3</sup>	461 10 <sup>3</sup>	33,7 10 <sup>3</sup>	

Tableau VI.  
Concentrations moyennes annuelles dans les précipitations en 1990.  
Mean annual concentrations in the 1990 precipitations.

PAYS		Précipitation (en mm)	Métal (en µg/l)						
			Cd	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BELGIQUE	B3a	564							
DANEMARK	DK 1	1006	0,096		0,28	0,99	0,5	2,73	9,1
FRANCE	F1	685	0,037	0,1	0,1	0,6	0,46	1,53	4,75
ALLEMAGNE	D1	692	0,15	0,31	0,49	1,05	0,71	2,43	11,47
ISLANDE	IS1	1622							
PAYS-BAS	NL2	726	0,161	0,38	0,26	2,45	0,36	5,91	11,26
	NL3	743	0,162			2,53	0,32	2,78	12,56
NORVEGE	N2	1520	0,06					0,2	1,2
	N3	1565	0,12	1,3	1	4,1	1,6	3,6	7,6
SUEDE	S1	853							
	S2	1190	0,081	0,25	0,109	0,87	0,32	2,05	8,6
ROYAUME - UNI	GB1	530	0,4	0,7	0,74	2	1,46	4,93	16,8
	GB2	708	0,35	1,75	0,92	3,67	2,16	11,17	37,67
	GB3	700	0,13	0,43	0,25	1,94	0,74	3,03	8,98
	GB4	1524	0,186	1,03	0,25	1,96	0,55	0,87	13,4

riaux utilisables pour la réalisation des collecteurs ainsi qu'un protocole d'analyses « clé en main » pour une équipe qui souhaiterait commencer et enfin la définition d'un coût réaliste de mise en œuvre de la demande de la Commission pour une équipe déjà dotée d'une infrastructure analytique « normale ».

#### 4.6. Conclusion relative aux protocoles

D'un point de vue strictement analytique il est possible d'être relativement satisfait des résultats obtenus même si certaines équipes peuvent encore améliorer leur protocole pour éviter les erreurs systématiques, et abaisser les limites de détection. Il apparaît par contre que la plus importante difficulté demeure la collection des échantillons. Ceci étant d'autant plus vérifié que la teneur à déterminer est plus faible et donc les risques de contaminations plus importants.

Le problème se situe donc maintenant à un niveau différent. Si en un premier stade, il était souhaitable d'accepter toutes les méthodes d'analyse et tous les collecteurs, les résultats obtenus lors des exercices 90 montrent qu'en fait, certaines incitations doivent être données afin que : toutes les équipes analysent tous les éléments demandés ; que certaines acceptent éventuellement de modifier des méthodes d'analyse et/ou de changer des collecteurs. En ce qui concerne le cas du mercure un très important travail reste à fournir. Il est à noter que

le problème retombée humide, retombée totale doit également être résolu.

#### V. - Exploitation des résultats

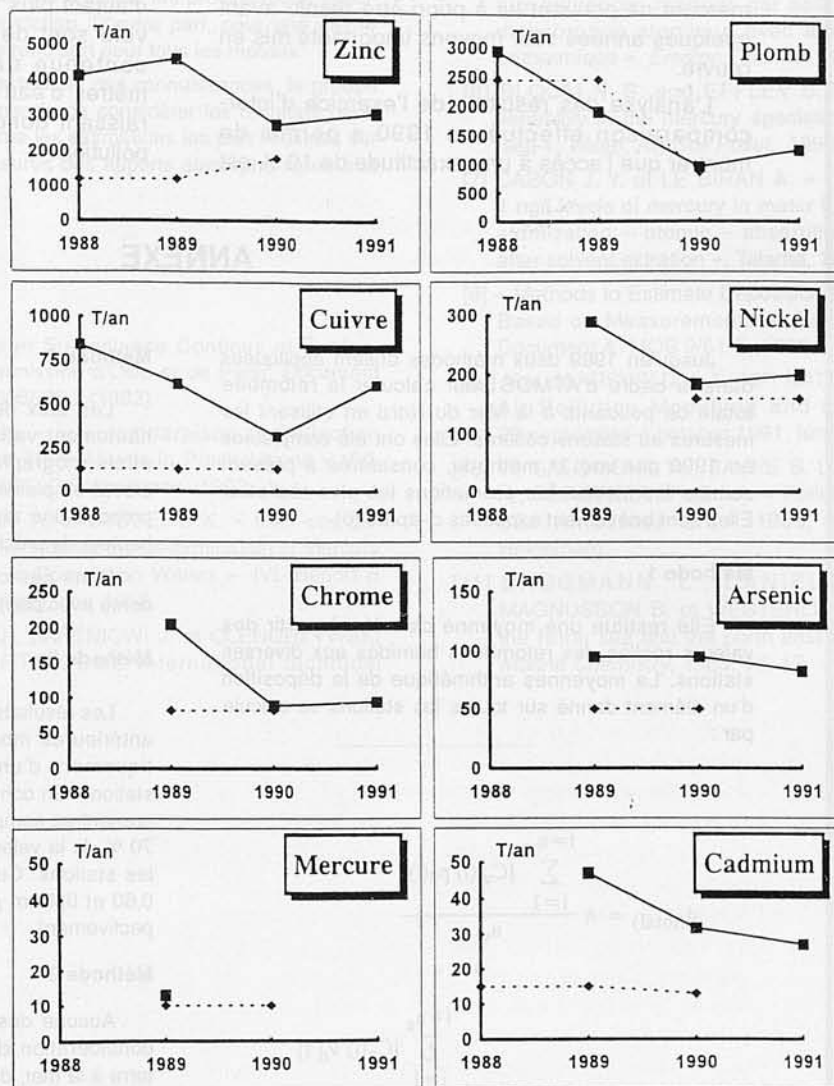
Les résultats des mesures effectuées par les différentes stations de 1988 à 1991 ont été exploités à partir de 3 méthodes de calcul différentes [8, 9] (cf. annexe) et les apports à la Mer du Nord calculés, ont été comparés à ceux obtenus par modélisation des données d'émission disponibles [1].

L'évolution des estimations des retombées au cours de ces trois années ainsi que les valeurs obtenue par modélisation, est reportée sur la figure 3.

Au vu des résultats récents d'inter-comparaison, il semble que seul l'ordre de grandeur et l'évolution de ces valeurs soit vraiment significatif. Globalement on assiste à une décroissance des valeurs moyennes calculées à partir des mesures. Selon nous, ceci n'est probablement pas dû à une diminution réelle des retombées (excepté peut être pour le plomb) mais plutôt à une amélioration des protocoles. Il sera intéressant de suivre maintenant c'est-à-dire après l'exercice suédois, l'évolution des valeurs calculées, et de voir si l'on parvient à une bonne corrélation entre valeurs issues des mesures et des données d'émission. A ce moment, l'influence de contraintes imposées aux émissions pourra probablement être



Figure 3.  
Retombée humide totale sur la Mer du Nord exprimée en tonne/an.  
Total moist fallout on the North Sea in tons/year.



vérifiée.

D'ores et déjà, les valeurs calculées à partir des mesures, indiquent que la retombée annuelle de tous les éléments considérés, correspond globalement à la quantité de métal contenue dans les eaux de la Mer du Nord, sur ses premiers mètres de surface [10]. Ainsi dans le cas du plomb, si l'on considère que les teneurs dans les eaux de la Mer du Nord sont pratiquement toujours inférieures à  $60 \text{ ng.l}^{-1}$  [11], la valeur de la retombée atmosphérique en 1991 calculée à partir des mesures, correspond à une quantité de métal contenue dans une colonne d'eau de plus de 40 m. Ceci laisse penser que l'apport par voie atmosphérique, au moins pour cet élément, accroît annuellement la pollution du milieu, et justifie le suivi des teneurs dans la retombée atmosphérique. Enfin quel que soit

l'élément considéré, cette retombée constitue un apport à la Mer du Nord inférieur certes mais toutefois du même ordre de grandeur que les apports fluviaux ou les apports par immersion [1]. Ceci indique que le phénomène de retombée atmosphérique qui affecte toutes les zones est effectivement à prendre en compte du point de vue du milieu.

### Conclusion

La demande formulée par la Commission de Paris auprès des analystes correspondait à un problème particulièrement complexe essentiellement en raison des teneurs des éléments traces à déterminer et d'une coordination européenne à organiser.

Au bout de 9 années de travail, il apparaît que pour la très grande majorité des éléments métalliques et moyennant certains efforts, une réponse positive pourra être apportée ; le cas du mercure ne pouvant lui à priori être résolu avant quelques années sauf moyens importants mis en œuvre.

L'analyse des résultats de l'exercice d'inter-comparaison effectué en 1990 a permis de montrer que l'accès à une exactitude de 10 % est

pour le moment irréaliste. La qualité des valeurs fournies est cependant suffisante pour que l'évolution de la retombée humide totale puisse être suivie avec une certaine crédibilité. Ceci est d'autant plus important que les apports par cette voie sont de l'ordre de la quantité d'élément contenue dans les premières dizaines de mètres d'eau de la Mer du Nord et qu'ils apparaissent donc comme un facteur important de pollution.

## ANNEXE

Jusqu'en 1989 deux méthodes étaient appliquées dans le cadre d'ATMOS pour calculer la retombée totale de polluants à la Mer du Nord en utilisant les mesures au stations côtières. Elles ont été complétées en 1990 par une 3<sup>e</sup> méthode, considérée à présent comme fournissant les estimations les plus réalistes. Elles sont brièvement exposées ci-après [8].

### Méthode 1

Elle restitue une moyenne calculée à partir des valeurs réelles des retombées humides aux diverses stations. La moyennes arithmétique de la déposition d'un élément donné sur toutes les stations se calcule par :

$$d_{(\text{total})} = A \frac{\sum_{i=1}^{i=n_w} [C_w(i) pa(i)]}{n_w}$$

$$+ A \frac{\sum_{i=1}^{i=n_a} [C_a(i) v_d t]}{n_a}$$

avec :

A : surface totale de le Mer du Nord (525 000 km<sup>2</sup>) ;

n<sub>w</sub> : le nombre de stations fournissant des données sur la retombée humide ;

n<sub>a</sub> : le nombre de stations produisant des mesures sur les concentrations atmosphériques ;

v<sub>d</sub> : la vitesse de dépôt de la composante sèche (m/s) ;

t : le temps total (365 x 24 x 3 600 sec.) ;

C<sub>w</sub>(i) : la concentration moyenne pondérée de l'élément dans la totalité des précipitations ;

c<sub>a</sub>(i) : la concentration moyenne du polluant dans l'air (µg/m<sup>3</sup>) à la station i (mesures sur les aérosols) ;

pa(i) : quantité de précipitation.

### Méthode 2

Les taux de précipitations côtières apparaissant hautement variables entre les stations, à cause des effets orographiques et, étant présumés être moins élevés en pleine mer qu'au voisinage des côtes, il a été proposé une autre méthode dans laquelle on fixe une hauteur de précipitation uniforme de 520 mm/an.

Dans ces conditions on utilise la formule précédente avec pa(i) = pa<sub>mes</sub> = 0,52 m/an.

### Méthode 2a

Les résultats du volume de précipitation des années antérieures montrent clairement qu'il varie systématiquement d'une année sur l'autre dans toutes les stations. En conséquence, on améliore la méthode 2 en prenant en compte une quantité de précipitation égale à 70 % de la valeur médiane des précipitations de toutes les stations. Ceci donne par exemple pa<sub>mer</sub> = 0,52 ; 0,60 et 0,41 m pour les années 1987, 1988, 1989 respectivement.

### Méthode 3

Aucune des approches précédentes ne prend en considération des gradients de concentrations de la terre à la mer, dues aux processus d'élimination ou à la dilution. Ces gradients sont difficiles à apprécier sur des données uniquement mesurables. Néanmoins il est possible d'appliquer un facteur de correction global pour chaque station, obtenu sur la base de modèles [9]. Cela revient à pondérer les densités de retombées à une station donnée en appliquant un ratio entre les retombées de la zone propre à la station et les retombées moyennes à la Mer du Nord selon la formule :

$$d_{(\text{total})} = A \frac{\sum_{i=1}^{i=n_w} [C_w(i) pa_{\text{terre}}(i) f_w(i)]}{n_w}$$

$$+ A \frac{\sum_{i=1}^{i=n_a} [C_a(i) v_{d\text{terre}} t f_a(i)]}{n_a}$$

où  $f_w(i)$  et  $f_d(i)$  représentent les facteurs de correction pour la déposition humide et sèche respectivement. Comme la méthode 2, on suggère de prendre pour  $p_{a,terre}$  la valeur médiane des précipitations de toutes les stations plutôt que d'utiliser les précipitations spécifiques à chaque station. D'autre part, pour une même station, le même ratio sert pour tous les métaux.

Dans l'état actuel de nos connaissances, le groupe ATMOS recommande de considérer les résultats de la méthode 3 comme les estimations les plus réalistes sur la base des mesures des apports atmosphériques à la Mer du Nord.

## Bibliographie

- [1] « Contrôle et Surveillance Continus et Évaluation ». Commission d'Oslo et de Paris. Document ISBN 0 94695526 3 (1992).
- [2] SJÖBERG K. « Intercomparaison of Collection Methods for Trace Metals in Precipitations ». IVL Report B 1081, Göteborg, nov. 1992.
- [3] IVERFELDT A. et SJÖBERG K. « Inter-comparaison of Methods for the Determination of Mercury Deposition to Consention Waters ». IVL Report B 1082, Göteborg, nov. 1992.
- [4] ALCAMO J., BARTNICWI J. et OLENDRZYWSKI K. 18<sup>th</sup> NHTO-CCMS International technical Meeting on Air Pollution Modeling. Vancouver, May 1990.
- [5] CABON J. Y. et LE BIHAN A. « Détermination des métaux traces dans les eaux de pluie soumises aux influences marines par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique ». *Environ. Technol.*, 1991, 12, 769.
- [6] BLOOM N. S. and EFFLEV S. W. « Seasonal variability in the mercury speciation of Onondaga lake ». *Water, Air, Soil Pollut.*, 1990, 53, 251.
- [7] CABON J. Y. et LE BIHAN A. « Determination of 1 ng/l levels of mercury in mater by electrothermal atomization - atomic - absorption spectrometry after solvent extraction ». *Talanta*, 1990, 37, 1119.
- [8] « Methods to Estimate Deposition to the North Sea Based on Measurements at Coastal Stations ». Document ATMOS 9/61-E, 1991.
- [9] Van JAARSVELD J. A. 19<sup>th</sup> NATO/CCMS-ITM on Air Pollution Modelling and its Application, 29 september-4 october 1991, Ierapetra, Greece.
- [10] W. SALOMONS W., BAYNE B. L., DUURSMA E. K., FÖRSTNER U. (Eds.). « Pollution of the North Sea, An assessment ». 1988, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [11] BRUGMANN L., DANIELSSON L. G., MAGNUSSON B. et WESTERLUND S. « Lead in the North sea and the north east atlantic ocean ». *Marine Chemistry*, 1985, 16, 47.