CAMPAGNE BRAMM 2011 - 4EME CAMPAGNE DE SURVEILLANCE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES METALLIQUES EN FRANCE PAR ANALYSE DE MOUSSES

2011 BRAMM SURVEY – 4TH MONITORING SURVEY OF HEAVY METAL DEPOSITION IN FRANCE BY MOSS ANALYSIS

18 mars 2013

Etude réalisée pour le compte de l'ADEME par le Muséum national d'Histoire naturelle (Service du Patrimoine Naturel et Département Systématique et Evolution) – Sébastien LEBLOND et Xavier LAFFRAY – Convention de financement N°1062C0020.

COORDINATION TECHNIQUE : Laurence GALSOMIES, Département Surveillance de la Qualité de l'Air (DSQA) - Direction de l'Air, du Bruit et de l'Efficacité Energétique (DABEE) - ADEME - Paris

Remerciements :

Les auteurs remercient les experts ayant participés à l'évaluation de l'étude de faisabilité de la campagne 2011 du dispositif BRAMM :

Pierre Marie Badot (Université de Franche-Comté)
Patrice Coddeville (Université de Lille Nord de France, Ecole des Mines de Douai)
Damien Cuny (Université Lille Nord de France)
Jean François Castell (Institut National de la Recherche Agronomique)
Sandrine Gombert-Courvoisier (Université Bordeaux 3)
Manuel Nicolas (Office National des Forêts)
Anne Probst (Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse)
Stéphane Sauvage (Université de Lille Nord de France, Ecole des Mines de Douai)
Mathieu Sebilo (Université Paris 6)
Jonathan Signoret (Atmolor)

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.
L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie et du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche. www.ademe.fr

Copyright

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Sommaire

I. Introduction 7
I.1. Contexte général 7
I.2. Contexte européen 7
I.3. Contexte français 8
I.4. Objectifs du Programme européen 8
I.5. Campagne 2011 du dispositif BRAMM 8
II. Le prélèvement des échantillons de mousses 10
II.1. Les sites de collecte 10
II.1.1 Recommandations européennes pour la campagne 2011 10
II.1.2. Stratégie d'échantillonnage 10
II.1.3. Répartition des sites de la campagne 2011 12
II.1.4. Comparaison entre les 4 campagnes françaises 14
II.1.5. Comparaison avec le réseau RENECOFOR 15
II.1.6. Caractérisation des sites de collecte 16
II.2. Les espèces de mousses échantillonnées 18
II.2.1. Recommandations européennes pour la campagne 2011 18
II.2.2. Les espèces de mousses échantillonnées lors de la campagne 2011 18
II.2.3. Espèces collectées sur les 280 sites communs 19
II.3. La collecte des échantillons de mousses 20
II.3.1. La période de collecte 20
II.3.2. Le réseau des collecteurs 20
III. Le traitement des échantillons de mousses 22
III.1. Tri et déshydratation des échantillons 22
III.1.1. Le personnel 22
III.1.2. Protocole 22
III.2. Broyage des échantillons 22
III.2.1. Le personnel 23
III.2.2. Protocole 23
III.3. Conditionnement des échantillons 23
IV. L'analyse des échantillons de mousses 23
V. Procédure de validation 24
V.1. Validité analytique 24
V.2. Etudes complémentaires 24
V.2.1. Variabilité globale 25
V.2.2. Comparaison inter-espèces 25
V.2.3. Comparaison Hypnum sur sol ou bois mort 26
V.2.4. Comparaison fraction apicale, brin entier 27
V.2.5. Comparaison inter-collecteurs 28
V.2.6. Comparaison intra-collecteur 28
V.3. Nombre d'échantillons à analyser 29
VI. Résultats de la campagne 2011 du dispositif BRAMM 30
VI.1. Statistiques élémentaires nationales 30
VI.2. Aluminium 31
VI.2.1. Aspects généraux 31
VI.2.2. Distribution spatiale des teneurs en aluminium en 2011 31
VI.2.3. Evolution temporelle des teneurs en aluminium 33
VI.3. Arsenic 35
VI.3.1. Aspects généraux 35
VI.3.2. Distribution spatiale des teneurs en arsenic en 2011 35
VI.3.3. Evolution temporelle des teneurs en arsenic 37
VI.4. Cadmium 39
VI.4.1. Aspects généraux 39
VI.4.2. Distribution spatiale des teneurs en cadmium en 2011 39
VI.4.3. Evolution temporelle des teneurs en cadmium 41
VI.5. Chrome 43
VI.5.1. Aspects généraux 43
VI.5.2. Distribution spatiale des teneurs en chrome en 2011 43
VI.5.3. Evolution temporelle des teneurs en chrome 45
VI.6. Cuivre 47
VI.6.1. Aspects généraux 47

VI.6.2. Distribution spatiale des teneurs en cuivre en 2011 47
VI.6.3. Evolution temporelle des teneurs en cuivre 49
VI.7. Fer 51
VI.7.1. Aspects généraux 51
VI.7.2. Distribution spatiale des teneurs en fer en 2011 51
VI.7.3. Evolution temporelle des teneurs en fer 53
VI.8. Mercure 55
VI.8.1. Aspects généraux 55
VI.8.2. Distribution spatiale des teneurs en mercure en 2011 55
VI.8.3. Evolution temporelle des teneurs en mercure 57
VI.9. Azote 59
VI.9.1. Aspects généraux 59
VI.9.2. Distribution spatiale des teneurs en azote en 2011 59
VI.9.3. Evolution temporelle des teneurs en azote 61
VI.10. Nickel 63
VI.10.1. Aspects généraux 63
VI.10.2. Distribution spatiale des teneurs en nickel en 2011 63
VI.10.3. Evolution temporelle des teneurs en nickel 65
VI.11. Plomb 67
VI.11.1. Aspects généraux 67
VI.11.2. Distribution spatiale des teneurs en plomb en 2011 67
VI.11.3. Evolution temporelle des teneurs en plomb 69
VI.12. Antimoine 71
VI.12.1. Aspects généraux 71
VI.12.2. Distribution spatiale des teneurs en antimoine en 2011 71
VI.12.3. Evolution temporelle des teneurs en antimoine 73
VI.13. Vanadium 75
VI.13.1. Aspects généraux 75
VI.13.2. Distribution spatiale des teneurs en vanadium en 2011 75
VI.13.3. Evolution temporelle des teneurs en vanadium 77
VI.14. Zinc 79
VI.14.1. Aspects généraux 79
VI.14.2. Distribution spatiale des teneurs en zinc en 2011 79
VI.14.3. Evolution temporelle des teneurs en zinc 81
VII. Conclusion 83
Références bibliographiques 84
Annexes 85

Résumé

Le dispositif BRAMM (Biosurveillance des Retombées Atmosphériques Métalliques par les Mousses) est un dispositif de biosurveillance de la qualité de l'air dont le principal objet est la cartographie des niveaux de concentrations en contaminants (métaux, azote et POP) accumulés dans les mousses. En effet, la concentration d'un élément dans une mousse permet d'estimer le niveau d'exposition de la mousse vis-à-vis des contaminants atmosphériques. Ce dispositif permet, au niveau métropolitain, d'identifier les zones géographiques les plus polluées et de comparer dans le temps et dans l'espace les niveaux de pollution. Le dispositif BRAMM est coordonné par le Muséum national d'Histoire naturelle (Service du Patrimoine Naturel). En France, quatre campagnes de mesures ont été réalisées à ce jour (1996, 2000, 2006 et 2011).

Le dispositif BRAMM est la participation française a un programme européen de suivi des métaux dans les mousses, piloté par le PIC-Végétation (UNECE-LRATP). Reconduit tous les cinq ans (1990-91, 1995-96, 2000-01, 2005-06 et 2010-11), ce programme porte actuellement sur environ 6000 sites de prélèvement répartis dans 28 pays européens.

Ce document décrit les différentes étapes de sélection des sites, de collecte, de préparation et d'analyse des échantillons de mousse de la campagne 2011. Cinq espèces de mousses ont été échantillonnées, de mai à juin 2011, sur 449 sites forestiers, en milieu rural, répartis sur l'ensemble du territoire. Les sites de collecte sont choisis pour être représentatifs d'une pollution de fond, c'est-à-dire non influencée par la proximité d'une source locale de pollution.
Une première synthèse de la distribution spatio-temporelle des données de concentrations dans les mousses pour 13 éléments (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, N, Ni, Pb, Sb, V, Zn) est ensuite présentée. La distribution spatiale des éléments est présentée sous forme de cartes et de digrammes en boites à moustaches pour les 22 régions françaises.

Mots clés : mousses, dépôt atmosphérique, métaux, azote, France

Abstract

The Bramm network (Biomonitoring of heavy metals deposited from the atmosphere by mosses) is a biomonitoring network of air quality whose main purpose is the mapping of concentration levels of contaminants (heavy metals, nitrogen and POP) accumulated in mosses. Indeed, the concentration of an element in moss can be used to estimate the level of exposure of the plant against airborne contaminants. This network allows, at the metropolitan level, to indicate the extent of particularly polluted areas and to compare in time and space pollution levels. The Bramm network is coordinated by the National Museum of Natural History (Service du Patrimoine Naturel). In France, four surveys have been conducted (1996, 2000, 2006 and 2011).

The Bramm network is the French participation in a European monitoring of heavy metals in mosses, led by the ICP Vegetation (UNECE-LRATP). Surveys are conducted every 5 years. (1990-91, 1995-96, 2000-01, 2005-06 and 2010-11). By 2005, the study had expanded to include 28 European countries and 6,000 samples of mosses.

This document describes the various stages of site selection, collection, preparation and analysis of moss samples of the 2011 survey. Five species of mosses were sampled, from May to June 2011, in 449 forest sites, in rural areas, spread over the whole territory. The sampling points were chosen to be representative of background pollution, not influenced by the proximity of a local source of pollution.
A first synthesis of the spatial distribution and temporal trends of 13 elements concentration (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, N, Ni, Pb, Sb, V, Zn) in mosses, is presented. The spatial distribution of elements is showed in the form of maps and box plot for the 22 French regions.

Key words: mosses, atmospheric deposition, heavy metal, nitrogen, France

I. Introduction

I.1. Contexte général

Depuis les années 1950, les phénomènes de pollution atmosphérique ont pris une importance croissante aux niveaux environnemental, économique et sociopolitique. Parmi les polluants concernés, les métaux font l'objet d'une attention particulière en raison des risques qu'ils peuvent présenter pour la santé humaine et des dangers liés à leur rémanence dans les écosystèmes. Ces préoccupations ont conduit les pays signataires de la convention de Genève (1979) à s'engager, dans le cadre du protocole d'Aarhus (Danemark, 1998), à une réduction des émissions de certains métaux (cadmium, plomb et mercure) et à encourager la surveillance de leurs dépôts et des niveaux de contamination des différents compartiments de l'environnement.

Dans ce contexte, le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) cartographie les dépôts atmosphériques au niveau européen par modélisation des données d'émission et de retombée des polluants collectées sur tout le territoire. Or, en raison du coût et des contraintes imposées par les méthodes de collecte, en milieu rural, peu de stations de surveillance fonctionnent en routine (la France ne compte qu'une seule station de mesure : Peyrusse-Vieille). De nombreux pays tendent à privilégier la surveillance des métaux atmosphériques en utilisant des organismes vivants bioindicateurs, plutôt que des méthodes physico-chimiques contraignantes et coûteuses, d'autant plus que le territoire à surveiller est étendu.

Les bioindicateurs permettent de rendre compte de l'exposition des organismes vivants aux polluants. Parmi les organismes bioindicateurs, certaines espèces capables d'accumuler de grandes quantités de polluants, et parfois même jusqu'à des niveaux nettement supérieurs au niveau de contamination du milieu environnant, sont aujourd'hui largement utilisées. Parmi ces organismes, les mousses, de par leurs propriétés morphologiques et physiologiques (absence de système racinaire et de tissus conducteurs développés), sont reconnues comme d'excellents capteurs des métaux atmosphériques. Leur pérennité ainsi que leur tolérance aux fortes teneurs métalliques en font des témoins continus de la pollution et les rendent disponibles toute l'année pour des études de biosurveillance.

Ainsi depuis le début des 1980, de nombreux pays ont mis en place un réseau de surveillance des retombées atmosphériques métalliques par dosage de mousses terrestres ; mousses prélevées autant que possible dans des zones éloignées des sources de pollutions industrielles et des grands axes routiers.

I.2. Contexte européen

C'est en Europe du Nord que les mousses sont, pour la première fois, utilisées pour caractériser les dépôts atmosphériques. Dans les années 1980, dans le cadre d'une initiative conjointe du Danemark et de la Suède (Åke Rühling), les premières cartes nationales d'estimation des dépôts atmosphériques métalliques par l'analyse de mousses sont établies (Gydesen *et al*., 1983). L'étude à grande échelle des dépôts atmosphériques métalliques par dosage des métaux dans les mousses est par la suite étendue à d'autres pays d'Europe du Nord.

A l'initiative du "Nordic Council of Ministers" le programme européen "*Atmospheric heavy metal deposition in Europe - estimation based on moss analysis*" débute en 1990 et réunis une vingtaine de pays environ au cours de campagnes de biosurveillance organisées tous les cinq ans (1990/91, 1995/96, 2000/01, 2005/2006, 2010/2011) (Rühling, 1994 ; Rühling & Steinnes, 1998).
Ce programme a ensuite été intégré, à partir de 2001, aux activités de la Convention de Genève sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEENU - CPATLD) et de son Programme International Concerté sur les effets de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes naturels et grandes cultures (PIC-Végétation) au sein du groupe de travail sur les effets (WGE). La campagne de 2005/06 a permis de collecter des échantillons de mousses sur 6000 sites environ, répartis dans 28 pays européens (Buse *et al*., 2003 ; Harmens *et al.*, 2008).
Ce programme est depuis 2001 intégré aux activités du Programme International Concerté sur le suivi des écosystèmes naturels et grandes cultures (PIC-Végétation) au sein du groupe de travail sur les effets (WGE) de la Convention de Genève sur la Pollution Atmosphérique à Longue Distance (LRATP) de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEENU - CPATLD).

I.3. Contexte français

La participation française au programme européen démarre avec la campagne 1996. Cette première campagne (1996-1999) est mise en oeuvre par le laboratoire d'Ecologie (UMR 7625) de l'Université Paris VI, sous la responsabilité scientifique de Marie-Agnès Letrouit et la coordination de Laurence Galsomiès. Cette étude bénéficie d'une collaboration avec le LPS (Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS). Le financement des différentes campagnes étant à la charge de chaque pays participant, le soutien financier a été apporté par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

S'inscrivant dans la troisième campagne du programme européen, la seconde campagne française (2000-2005) est mise en œuvre par l'équipe "Bryologie" du Muséum National d'Histoire Naturelle, sous la responsabilité scientifique de Catherine Rausch de Traubenberg et la coordination de Sandrine Gombert, et bénéficie d'une collaboration avec Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Université Paris 7 et Paris 12 – CNRS ; responsabilité : J.L. Colin) et le laboratoire de l'IFREMER de Nantes (Responsabilité : D. Cossa) pour les analyses. L'ADEME contribue financièrement au fonctionnement de cette campagne 2000.

La campagne française 2006 (2006-2009), quatrième campagne du programme européen, est coordonnée par l'équipe "Bryologie" du Muséum National d'Histoire Naturelle (responsabilité scientifique : Catherine Rausch de Traubenberg ; coordination : Sébastien Leblond). Les analyses ont été réalisées soit en collaboration avec le laboratoire de l'IFREMER de Nantes (responsabilité : D. Cossa) et le laboratoire Chrono-Environnement de Besançon (UMR 6249, responsabilté : P.M. Badot), soit avec des prestataires privés qui sont le laboratoire MicroPolluants Technologie et le Laboratoire s'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras. Cette étude a bénéficiée du soutien financier de l'ADEME.

La campagne française 2011 (2011-2013), cinquième campagne du programme européen, est coordonnée par l'équipe "Bryologie" du Muséum National d'Histoire Naturelle (responsabilité scientifique : Sébastien Leblond (Service du Patrimoine Naturel) ; coordination : Xavier Laffray (département Systématique et Evolution)). Les analyses ont été réalisées par deux prestataires privés : l'Unité de Service Recherche Analyses Végétales de l'Institut National de la Recherche Agronomique et le Laboratoire d'Analyse Agronomique et Environnemental (SADEF). Cette étude bénéficie du soutien financier de l'ADEME.

I.4. Objectifs du Programme européen

Les objectifs annoncés par les coordinateurs du projet européen dans le cadre de la nouvelle campagne de surveillance 2010/2011 sont :

- de caractériser qualitativement (et quantitativement quand cela est réalisable) les dépôts atmosphériques régionaux d'éléments métalliques (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sb, V, Zn), en azote et en POP's en Europe ;
- d'indiquer la localisation de sources importantes d'émission en éléments métalliques et azote ainsi que l'étendue des zones particulièrement polluées ;
- de produire des cartes de dépôt modélisé en éléments métalliques et en azote (et pour les POP's pris en compte) pour l'Europe ;
- d'aider à l'interprétation de la contamination transfrontière à longue distance;
- d'interpréter les tendances temporelles afin de vérifier l'efficacité des politiques de diminution de la pollution atmosphérique en Europe.

Les trois précédentes campagnes françaises (1996, 2000 et 2006) ont été menées avec pour orientation, le respect des objectifs européens précités, malgré des adaptations plus ou moins importante du protocole européen. Toutefois, avec le retour d'expérience, il apparaît difficile de concilier dans une même campagne les différents objectifs fixés au niveau européen. Pour cette quatrième campagne, il a été nécessaire de clairement hiérarchiser les objectifs attendus de la part du dispositif BRAMM.

I.5. Campagne 2011 du dispositif BRAMM

Dans le cadre du programme européen, un protocole d'échantillonnage est proposé et suivi par les différents pays participants (ICP Vegetation, 2010). Néanmoins, certains points du protocole nécessitent quelques adaptations pour répondre au mieux aux spécificités françaises apparues lors des campagnes précédentes

(Leblond *et al.*, 2010). Les modalités techniques et scientifiques de mise en œuvre de la nouvelle campagne française ont été définies dans le cadre d'un comité d'experts réuni le 4 novembre 2010, à l'initiative de l'ADEME.

Les orientations retenues au cours de cette réunion d'experts s'appuient sur :
- les recommandations européennes,
- des expériences acquises au cours des trois dernières campagnes françaises,
- des résultats des études menées dans le cadre d'une étude de faisabilité, financée par l'ADEME (marché ADEME/ MNHN n°0962C0010), sur l'estimation des incertitudes de mesure et l'influence du substrat sur l'azote des mousses,
- de l'avancée des connaissances (thèses, stage de master),
- du coût financier,
- des objectifs à long terme d'un dispositif de biosurveillance.

Les trois précédentes campagnes françaises (1996, 2000 et 2006) ont été menées avec pour orientation, le respect des objectifs européens précités, malgré des adaptations plus ou moins importante du protocole européen. Toutefois, avec le retour d'expérience, il apparaît difficile de concilier dans une même campagne les différents objectifs fixés au niveau européen. Pour cette quatrième campagne, les objectifs attendus de la part du dispositif BRAMM ont été hiérarchisés par le comité d'experts :

- en priorité 1 : une surveillance temporelle des retombées atmosphériques en contaminants (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sb, V, Zn + N), sur les sites identiques aux campagnes antérieures ;

Un site est considéré comme identique d'une campagne à l'autre s'il présente les mêmes coordonnées géographiques (distance < 500 m) et le même type de biotope. Le nombre de sites communs aux trois campagnes françaises est de 316 sites, sites qui devront tous être échantillonnés lors de la campagne 2011.

- en priorité 2 : une cartographie spatiale des retombées atmosphériques en contaminants ;

Le mode de représentation cartographique des concentrations élémentaires dans les mousses, retenu par les coordinateurs européens du programme, repose sur le maillage EMEP (50 x 50 km²). Les 276 mailles EMEP nécessaires de renseigner pour couvrir le territoire français, doivent contenir au moins un site de collecte.

- en priorité 3 : un échantillonnage des mousses autant que possible privilégié à proximité des stations de dispositifs préexistants (RENECOFOR, MERA,…).

Afin d'évaluer et de quantifier les incertitudes liées aux différents protocoles (facteurs biotiques et abiotiques, représentativité du site, échantillonnage, traitement, analyse, …) mis en œuvre dans les étapes de la chaîne de mesure, de nouvelles expérimentations sont nécessaires. Ces études complémentaires portent sur :
- une étude d'inter-comparaison entre les 3 espèces majoritairement échantillonnées.
- une étude sur la variabilité totale associée à l'ensemble de la procédure (échantillonnage + analyse).
- une étude sur l'influence du support des mousses (sol, bois mort).
- une étude sur la fraction du brin à utiliser pour les analyses.

Le présent document constitue le rapport final du marché ADEME-MNHN N°1062C0020. Ce document aborde successivement :
- la stratégie et le protocole d'échantillonnage de la campagne 2011,
- la description des différents protocoles analytiques utilisés,
- la procédure de validation des résultats,
- les résultats analytiques de la campagne 2011 du dispositif BRAMM

L'interprétation des résultats (interprétation spatio-temporelle, croisement des résultats avec d'autres sources d'informations, exploitation statistique du jeu de données,….) ne sera pas développée car ne faisant pas partie de la convention de financement.

II. Le prélèvement des échantillons de mousses

II.1. Les sites de collecte

II.1.1 Recommandations européennes pour la campagne 2011

Le protocole européen suggère d'échantillonner au minimum 1,5 sites par 1 000 km². Si cette disposition n'est pas réalisable, le protocole recommande une densité d'échantillonnage de 2 prélèvements par maille EMEP (maille de 50 km x 50 km). Il est également recommandé de réaliser une distribution égale et objective des échantillons quand cela est possible et de densifier l'échantillonnage dans les zones où de plus forts gradients de dépôt sont suspectés.
Pour faciliter l'interprétation des variations temporelles des concentrations élémentaires dans les mousses, il est recommandé de prélever les échantillons sur des sites identiques aux précédentes campagnes.
De plus, l'échantillonnage de mousses près de stations de suivis (sur le long terme) du dépôt métallique atmosphérique est suggéré, dans le but de pouvoir comparer directement les concentrations accumulées par les mousses et le dépôt.
Les sites de récolte doivent être représentatifs d'une pollution de fond (*a priori* non soumis aux sources locales de pollution). Ils doivent être éloignés des centres urbains et industriels, localisés à plus de 300 m des grandes voies de circulation (autoroutes, nationales), et à plus de 100 m des routes secondaires et des maisons isolées.

II.1.2. Stratégie d'échantillonnage

Le mode de représentation cartographique des concentrations élémentaires dans les mousses sur l'ensemble du territoire français (Corse comprise) repose sur le maillage EMEP. Cette cartographie nécessite 324 mailles EMEP de 50 x 50 km^2. Les 536 sites d'échantillonnage issus de la campagne BRAMM 2006 permettent de renseigner 268 mailles sur 324, mettant en évidence l'existence de mailles vides (56) et un nombre variable de sites de collecte (de 1 à 5) par maille (Tableau X). Une grande majorité des 56 mailles vides ne recouvre qu'une faible portion du territoire national (frontières, littoral). Seules 8 mailles vides, sont réellement nécessaires de renseigner. Ainsi, en comptant les 8 mailles vides, il est réellement nécessaire de renseigner 276 mailles afin de couvrir la totalité du territoire français.

II.1.2.1. Propositions du comité d'experts pour la campagne 2011

Le respect des recommandations européennes conduit, pour la France, à échantillonner :
- 770 sites pour répondre à une densité de 1,5 site par 1000 km2 ;
- 552 sites (276 x 2) pour renseigner chaque maille EMEP avec 2 sites.

Dans l'optique d'une mise en place d'un dispositif pérenne de biosurveillance de la qualité de l'air (notamment en raison du coût des collectes), ces nombres de sites sont difficile à atteindre. Dès lors, la stratégie d'échantillonnage définie pour la campagne 2011 afin de renseigner les 276 mailles du territoire français a été adaptée dans l'optique d'une diminution du nombre de sites vis-à-vis de la campagne 2006. La sélection des sites d'échantillonnage de la campagne 2011 répondant aux différents objectifs prioritaires a ainsi été basée sur des critères discriminants qui sont dans l'ordre :

- **Le couvert végétal :** Les mousses sont collectées uniquement sous couvert. Aussi, ont été éliminés de la sélection tous les sites de collectes situés hors couverts (couvert forestier : >5% de recouvrement de la strate arborée) des campagne 2006, 2000 et 1996.
- **Le suivi temporel :** les sites communs aux trois campagnes françaises successives de 1996, 2000 et 2006, sont reconduits en 2011 soit 296 sites (316 sites dont 20 hors couvert).
- **La proximité des autres dispositifs :** les sites additionnels sont localisés à proximité des sites RENECOFOR (102) et notamment des 27 sites CATAENAT.

II.1.2.2. Sélection des sites de la campagne 2011

Il est nécessaire de renseigner par au moins un site de collecte les 276 mailles EMEP couvrant le territoire français. La stratégie d'échantillonnage employée est décrite ci-dessous (Figure 1).

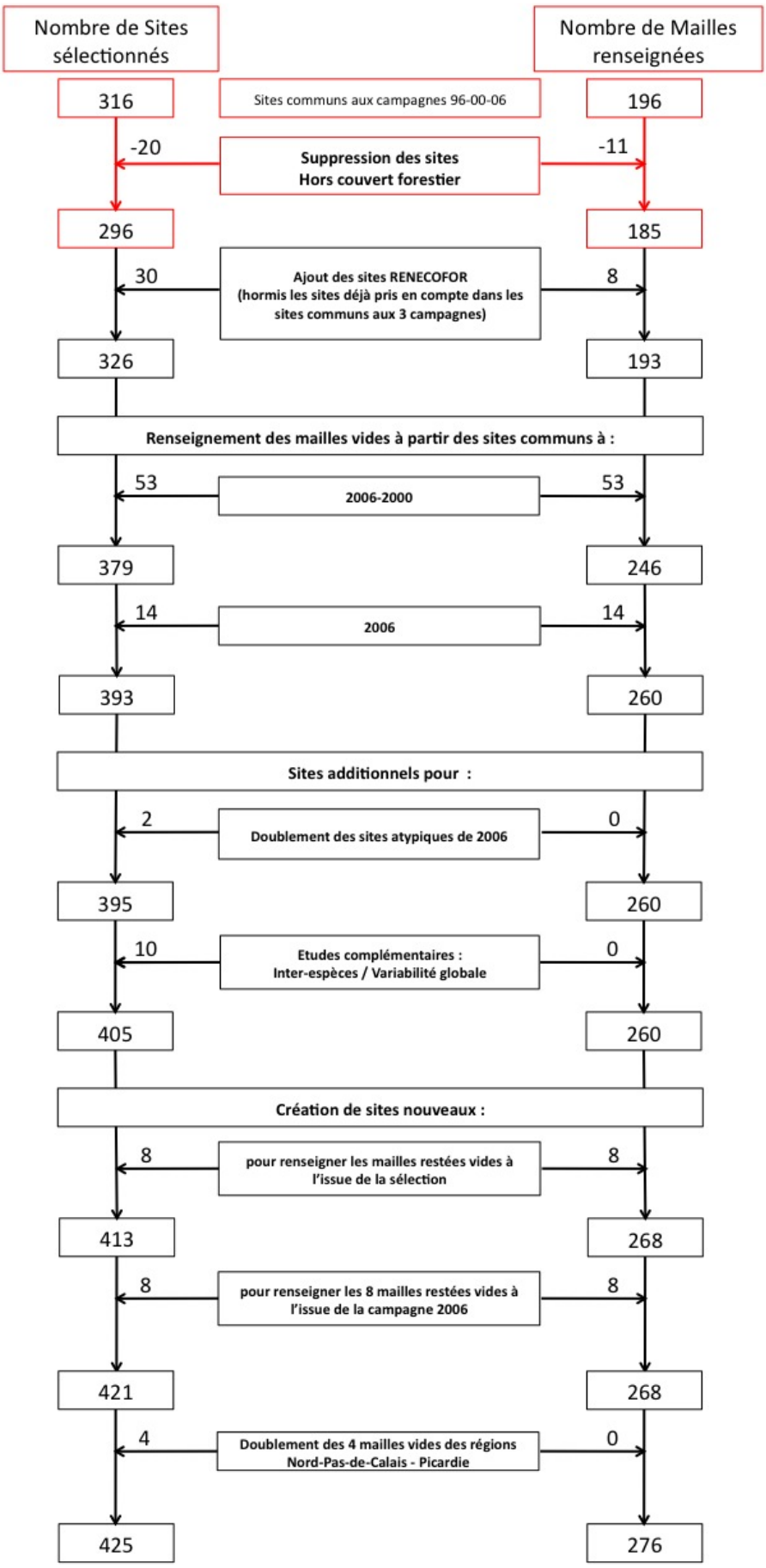


Figure 1 : Description du processus de sélection des sites de la campagne 2011 du dispositif BRAMM

Sur les 276 mailles EMEP à renseigner, il est nécessaire de distinguer, par rapport à la campagne de 2006, les 268 mailles renseignées et les 8 mailles vides.

Echantillonnage dans les 8 mailles restées vides lors de la campagne 2006 : création d'un site par maille.

Echantillonnage dans les 268 mailles renseignées lors de la campagne 2006 :
Le choix des sites dans les 268 mailles repose sur les critères ci dessous, avec par ordre décroissant :
(1) être sous couvert forestier (> 5% de recouvrement de la strate arborée)
(2) être un site commun aux trois précédentes campagnes ;
(3) appartenir à un autre dispositif de surveillance (RENECOFOR et CATANEAT) et avoir déjà fait l'objet d'une collecte au cours d'une des campagnes précédentes du dispositif BRAMM. Les 27 sites du sous-réseau CATAENAT sont intégrés au dispositif. 67 sites de collecte sont concernés ;
(4) être un site commun aux deux précédentes campagnes 2006 et 2000 (si le critère 1 n'est pas suffisant)
(5) être un site d'une des 3 campagnes précédentes (si les critères 1 et 3 ne sont pas suffisants).

Pour les critères 4 et 5, dans une même maille, différents sites de collecte sont possibles. La sélection des sites nécessite alors d'intégrer des critères discriminants complémentaires qui sont fournies par les fiches de relevés :
- site présentant une des 3 principales espèces à prélever ;
- site présentant le plus fort recouvrement muscinal ;
- site permettant une étude de type : Inter-espèces ou Variabilité globale)
- site présentant le plus fort recouvrement arboré ;

D'autres paramètres sont entrés en ligne de compte et ont conduits à l'ajout de sites de collecte additionnels pour :
- doubler des sites présentant des valeurs atypiques lors de la campagne de 2006. Sur les 7 sites présentant des valeurs atypiques en 2006 pour 1 ou plusieurs éléments, 5 sont doublés par des sites communs aux 3 campagnes précédentes, RENECOFOR ou communs aux campagnes 2006-2000 déjà sélectionnés. Un 6ème site atypique en 2006 (AR_33) est doublé par la reconduite d'un site commun aux campagnes 2006-2000 présent dans la même maille (AR_74). Un site nécessite la création d'un site nouveau afin d'être doublé (SP_09);
- effectuer une étude complémentaire : comparaison inter-espèce ou étude de la variabilité globale. Pour les études complémentaires, une présélection de sites de collecte a été définie en amont de l'envoi des collecteurs sur le terrain. Au final, 10 sites additionnels ont été ajoutés aux sites sélectionnés précédemment afin d'optimiser les collectes pour les études complémentaires.

II.1.3. Répartition des sites de la campagne 2011

Les contraintes de terrain ne permettent pas de respecter scrupuleusement la stratégie d'échantillonnage fixée au départ (Tableau 1).

Tableau 1 : Modifications apportées à la stratégie d'échantillonnage de la campagne 2011 du dispositif BRAMM en raison des contraintes de terrain

	Nombre de sites	
	prévisionnel	réalisé
Sites communs aux campagnes 96-00-06	296	280
Sites RENECOFOR additionnels	30	27
Sites communs aux campagnes 00-06	53	50
Sites de la campagne 06	14	13
Doublement des sites atypiques 06	2	1
Ajout de sites pour études complémentaires : Inter-espèces / Répétabilité	10	2
Ajout de sites pour renseigner les mailles restées vides à l'issue de la sélection	8	6
Ajout de sites pour renseignement les mailles vides de 2006	8	7
Doublement des 4 mailles vides des régions Nord-Pas-de-Calais - Picardie	4	2
Sites reconduits pour pallier au manque de mousses sur les sites sélectionnés		28
Sites nouveaux pour pallier au manque de mousses, ou changement de biotope ou à l'inaccessibilité du site pré-sélectionné		33
Total	425	449

Échantillonnage dans les 8 mailles restées vides à l'issue de la campagne 2006.

Sur les 8 mailles demeurées vides à l'issue de la campagne 2006 du dispositif BRAMM, 7 seulement ont pu faire l'objet d'une création de site. Sur les 7 mailles renseignées, 6 mailles l'ont été par la création d'un seul et unique site de collecte. 2 sites de collectes nouveaux ont pu être créés dans la 7ème maille vide localisée dans la région Nord-Pas-de-Calais.
Une maille demeure non renseignée à l'issue de la campagne 2011 ; elle correspond à la région Poitou-Charentes (zone géographique de Charron, l'Aiguillon-sur-Mer).

Échantillonnage dans les 268 mailles renseignées lors de la campagne 2006.

- Seulement 180 des 185 mailles devant être renseignées par des sites communs aux 3 campagnes précédentes ont pu l'être. 15 sites communs aux 3 campagnes prévus dans la stratégie d'échantillonnage ont été supprimés en raison d'un changement de biotope (coupe forestière), d'une absence des espèces de mousses, ou de l'inaccessibilité au site. A l'issue de la campagne 2011, il n'existe plus que 280 sites communs aux 4 campagnes du dispositif BRAMM.
- L'ensemble des 8 mailles devant être complétées par un site appartenant au dispositif de surveillance RENECOFOR – CATAENAT ont pu l'être malgré la surpression de 3 sites définis dans la stratégie d'échantillonnage (CHP_59, PL_20, PL_41).
- 50 des 53 sites communs aux campagnes 2006 et 2000 sélectionnés ont pu faire l'objet d'une collecte et ont permis de renseigner 50 mailles.
- 13 des 14 sites de collecte de la campagne 2006 ayant été reconduits en 2011 ont fait l'objet d'une collecte et ont permis de renseigner 13 mailles.
- Seulement 6 des 8 mailles restées vides à l'issue du processus de sélection ont pu faire l'objet d'une création de site. Sur les 6 mailles renseignées, 5 mailles l'ont été par la création d'un seul et unique site de collecte. 2 sites de collecte nouveaux ont pu être créés dans la 6ème maille vide localisée dans la région Nord-Pas-de-Calais
- 6 des 7 sites atypiques de la campagne 2006 ont pu être doublés. 5 sites ont été doublés soit par la présence dans la maille d'un site commun aux 3 campagnes, soit par un site RENECOFOR, soit par un site commun aux campagnes 2006-2000 issu de la stratégie de sélection des sites. 1 site atypique supplémentaire (AR_33) a pu être doublé par la reconduite d'un site commun aux campagnes 2006-2000 (AR_74). Le doublement du site atypique SP_09 atypique en 2006 n'a pu être réalisé par la création d'un nouveau site.

Sites de collecte additionnels.

Le manque de mousses sur certains sites de collecte (constat immédiat du collecteur sur le terrain ; ou constat à postériori lors du tri au laboratoire) a nécessité la reconduction de 19 sites mis de côté lors du processus de sélection (sur l'ensemble du territoire) et la création de 29 sites nouveaux (majoritairement localisés au nord et au nord-est du territoire français).

La présence de vastes zones du territoire ne présentant aucun site de collecte en raison du processus de sélection des sites de la campagne 2011 a conduit à la création de deux sites de collecte nouveaux en région Centre.

Remarque : parmi les sites communs aux 3 premières campagnes n'ayant pu être conservé, 1 site a été supprimé en raison de l'échantillonnage d'une mauvaise espèce (code 2011 : CR_01). Cette suppression n'a pas engendrée la nécessité de créer un site nouveau car la maille était également renseignée par 2 autres sites communs aux 3 premières campagnes.

A l'issue de la collecte sur le terrain, le bilan de la campagne BRAMM 2011, en termes de nombre de sites et de mailles est :
- 449 sites de collecte et 273 mailles EMEP renseignées
- 280 sites de collecte communs aux 4 campagnes françaises, ce qui correspond à 180 mailles EMEP renseignées
- 48 sites de collecte ont été créés
- 3 mailles demeurent vide à l'issue de la campagne 2011 (2 mailles renseignées en 2006 mais hors couvert ; une maille jamais renseignée au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM).

Le nombre de sites collectés, au cours de la campagne 2011 est de 449 sites. La répartition spatiale des sites de collecte (Figure 2) est homogène sur l'ensemble du territoire national. La densité moyenne d'échantillonnage est de un site de collecte par surface de 1 225 km² (à l'échelle de la France Métropolitaine), soit environ de 1,5 site par maille de 50 x 50 km (sur la base de 273 mailles renseignées).

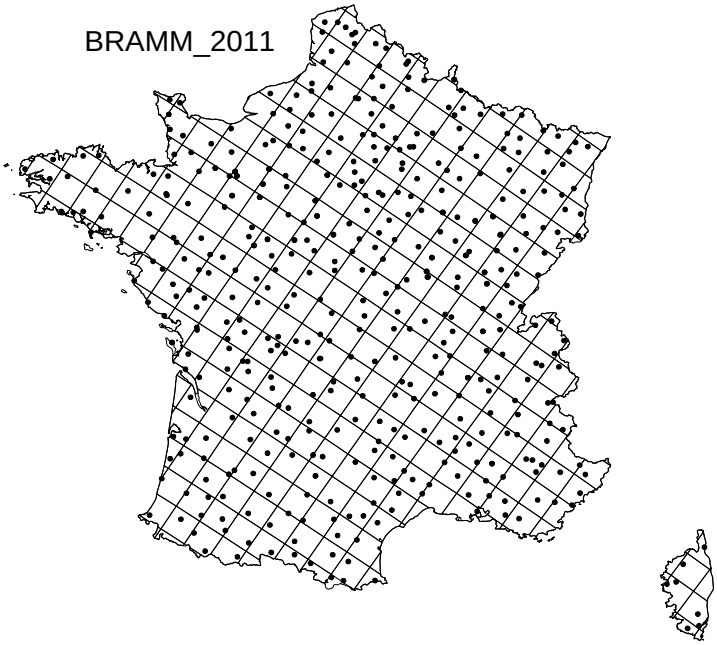


Figure 2 : Répartition des 449 sites de collecte de la campagne française 2011 en fonction du maillage EMEP.

Le nombre de sites par maille reste hétérogène et varie à l'issue de la campagne 2011 du dispositif BRAMM de 1 à 5 (Tableau 2).

Tableau 2 : Nombre de sites par maille EMEP au cours de la campagne BRAMM 201**1**

Nombre de sites par mailles EMEP	Nombre de mailles EMEP concernées - BRAMM 2011	Nombre de sites - BRAMM 2011
0 site / maille	3	0
1 site / maille	147	147
2 sites / maille	84	168
3 sites / maille	35	105
4 sites / maille	6	24
5 sites / maille	1	5
Total	276	449

II.1.4. Comparaison entre les 4 campagnes françaises

Le nombre et la répartition des sites d'échantillonnage ont évolué entre les différentes campagnes françaises depuis 1996 afin d'en optimiser la distribution spatiale sur l'ensemble du territoire (Annexe 4). Le nombre de sites échantillonnés, lors des différentes campagnes françaises, est de 511 sites en 1996, de 528 sites en 2000, de 536 en 2006 et de 449 en 2011.

Entre les campagnes 2006 et 2011, 87 sites de collecte ont été supprimés, soit une diminution de l'ordre de 16%. Cependant, cette diminution n'est pas homogène à l'échelle de l'ensemble du territoire français. Ainsi, 12 Régions ont vu leurs effectifs baisser de moins de 25%, et 6 de plus de 25% entre les campagnes 2006 et 2011 (Aquitaine, Auvergne, Basse-Normandie, Bretagne, Corse, Midi-Pyrénées).
Les Régions Bourgogne, Franche-Comté et Picardie présentent une légère augmentation de leur nombre de sites de collecte induite par la création de nouveaux sites. Le Nord-Pas-de-Calais ne présentait que deux sites de collecte répondant aux critères définis par l'étude de faisabilité. Onze sites nouveaux sont venus compléter ces 2 sites, conduisant ainsi à une augmentation de plus de 60% du nombre de sites dans cette région.

Afin de faciliter l'interprétation du suivi temporel, les collecteurs se sont attachés à retourner échantillonner aux mêmes emplacements que les campagnes antérieures. Le nombre de sites communs aux trois campagnes françaises est de 280 sites (Tableau 3 ; Figure 3).

Tableau 3 : Nombre de sites communs aux différentes campagnes françaises

Campagnes	Sites communs
2011 - 2006	398
2011 - 2006 - 2000	355
2011 - 2006 - 2000 - 1996	280

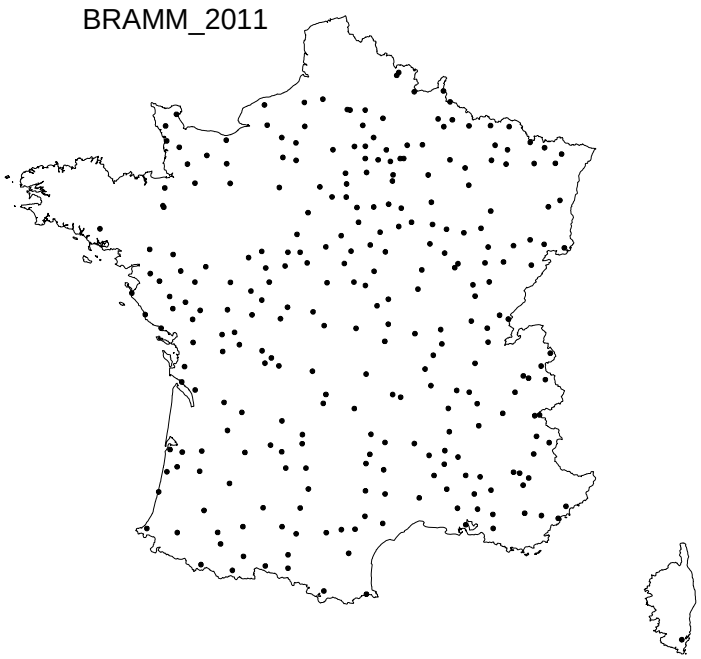


Figure 3 : Répartition des 280 sites d'échantillonnage communs aux campagnes françaises de 1996, 2000, 2006 et 2011.

II.1.5. Comparaison avec le réseau RENECOFOR

En France, différents réseaux fournissent des données de retombées atmosphériques. Il apparaît judicieux de pouvoir confronter les concentrations élémentaires mesurées dans les mousses avec les données issues de ces différents dispositifs.

Le réseau RENECOFOR (REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers) est géré par l'Office National des Forêts (ONF).
Constitué de 102 placettes permanentes réparties sur l'ensemble du territoire, ce réseau a pour objectif principal de contribuer à une meilleure compréhension du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Pour répondre à cet objectif, des mesures sont réalisées à intervalle régulier et permettent de suivre l'accroissement des arbres, leur état sanitaire et nutritionnel, la production annuelle de nécromasse, les caractéristiques physiques et chimiques des sols et l'inventaire phytoécologique.
Sous-réseau du réseau RENECOFOR, le dispositif CATAENAT (Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes NAturels Terrestres), a pour objectif d'établir des connaissances sur l'impact des dépôts atmosphériques sur les écosystèmes forestiers, notamment les influences éventuelles sur l'acidification des sols et les déséquilibres nutritifs. Vingt sept stations composent ce dispositif.
Sur les 102 placettes du réseau RENECOFOR, 64 placettes ont déjà fait l'objet d'une collecte de mousses à proximité (Figure 4) au cours d'une des campagnes du dispositif BRAMM. Ces 64 sites ont été intégrés au dispositif 2011. 3 sites RENECOFOR supplémentaires n'ayant pas fait l'objet de collecte auparavant sont venu compléter ce dispositif (CHP_59, HET_30, HET_54a). A l'issue de la campagne 2011, seulement 63

sites sur les 67 prévus ont pu faire l'objet d'une collecte de mousses. 25 des 27 placettes du dispositif CATAENAT font parties de la campagne 2011 (CHP_59 et PL_20 n'ont pu faire l'objet d'une collecte). La figure 4 localise les sites RENECOFOR et CATAENAT à proximité desquels des mousses ont été échantillonnées en 2011.

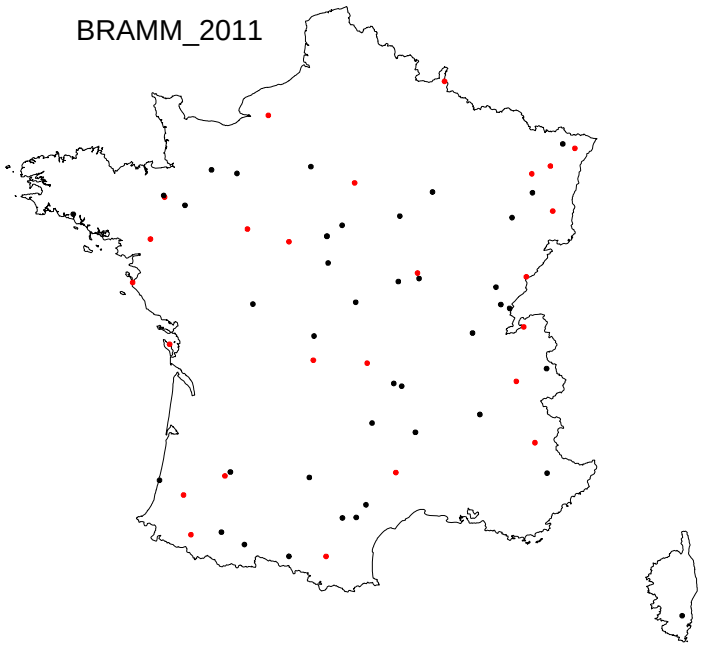


Figure 4 : Localisation des sites RENECOFOR (point noir) et CATAENAT (point rouge) à proximité desquels des mousses ont été échantillonnées lors de la campagne 2011

II.1.6. Caractérisation des sites de collecte

Les sites de collecte sont sélectionnés pour être représentatifs du niveau de fond, c'est à dire *a priori* non soumis aux sources locales de contamination. Il s'agit de sites ruraux, à l'exception de quelques sites périurbains en périphérie des grandes agglomérations (Paris). Les sites sont éloignés des centres urbains et industriels, localisés à plus de 300 m des grandes voies de circulation (autoroutes, nationales), et à plus de 100 m des routes secondaires et des maisons isolées.

Le comité d'experts a retenu pour la campagne BRAMM 2011 comme critère discriminant la sélection des sites d'échantillonnage situés uniquement sous couvert forestier. Aussi, ont été éliminés de la sélection tous les sites de collectes situés hors couverts des campagnes précédentes.

Pour chaque échantillon prélevé, une fiche de relevé de terrain est renseignée. Sur cette fiche sont consignées des données relatives à la localisation et à l'écologie du site de collecte. Ainsi, sur la fiche de relevé de terrain de chaque site de collecte de la campagne BRAMM 2011, le couvert forestier des sites a été définit selon différentes caractéristiques jugées déterminantes pour sa description.

➢ **Le type de peuplement**
3 types de peuplement ont été définis correspondants à la codification Corine Land Cover France : 311 - Forêts de feuillus ; 312 - Forêts de conifères ; 313 - Forêts mélangées.

➢ **L'âge du peuplement**
L'âge du peuplement est estimée par les collecteurs et défini en deux catégories : Peuplement jeune ; Peuplement ancien.

➢ **La structure du peuplement**
La structure du peuplement est estimée par les collecteurs et définie en deux catégories :
- Peuplement régulier : composé d'arbres ayant le même âge approximatif.
- Peuplement irrégulier : est composé d'arbres n'ayant pas le même âge. Il sera donc composé d'arbres jeunes (petits bois), d'arbres adultes (bois moyens) et d'arbres mûrs (gros bois).

Cette structure du peuplement est également définie par des décomptes effectués par les collecteurs sur chaque site. 2 catégories de bois à partir du diamètre sont utilisées pour définir la structure du peuplement : <30cm et >30cm. La répartition des troncs dans ces deux catégories et ce pour chaque espèce recensée détermine la structure du peuplement.

Remarque : l'ONF définit le peuplement en 4 catégories : Petit Bois (Tiges de 17,5 cm à 27,5 cm de diamètre à 1,30 m), Bois Moyen (Tiges de 27,5 cm à 47,5 cm de diamètre à 1,30 m), Gros Bois (Tiges de diamètre à 1,30 m supérieur à 47,5 cm) dont Très Gros Bois (Tiges de diamètre à 1,30 m supérieur à 67,5 cm).

➢ **La mesure de la surface terrière**

La surface terrière d'un arbre (s) est la surface de la section du tronc à 1,30 m de hauteur. Elle s'exprime en mètres carrés. Attendu que le diamètre du houppier est proportionnellement relié au diamètre du tronc, la surface terrière de l'arbre (s) est directement corrélée au couvert.
La surface terrière d'un peuplement correspond à la somme des sections de tous les troncs dénombrées sur une surface au sol de 1 hectare. Cette surface terrière S s'exprime en m^2/ha.
Cette mesure est effectuée à l'aide d'un relascope à chaînette. Le reslascope est une jauge d'angle qui échantillonne les arbres selon leur diamètre apparent, par un simple tour d'horizon. Le collecteur effectue un tour d'horizon du site de collecte en décomptant tous les troncs qui, à 1,30 m, dépassent l'encoche du relascope et ce pour chaque essence. Les essences arbustives ne sont pas prises en compte.
Cette information est à mettre en relation avec l'estimation par le collecteur du pourcentage de recouvrement de la strate arborée.

La description du couvert, sur les 2 500m^2 du site de collecte, pour les 449 sites de la campagne d'échantillonnage de 2011 est synthétisée au tableau 4.

Tableau 4 : Description du couvert par les différentes strates végétales du périmètre de collecte des mousses (2 500m^2).

Strate arborescente - recouvrement en %

	5 - 25 %	25 - 50 %	50 - 75 %	75 - 100 %	Non renseigné
Nbre de sites	11	69	149	215	2
Fréquence	2,5	15,5	33,5	48	0,5

Strate arborescente - type de couvert

	Feuillus	Conifères	Mixte
Nbre de sites	233	110	106
Fréquence	52,0	24,5	23,5

Strate arborescente - âge du couvert

	Jeune	Ancien	Mixte	Non renseigné
Nbre de sites	141	297	2	9
Fréquence	31,4	66,1	0,5	2

Strate arborescente - organisation du couvert

	Régulier	Irrégulier	Non renseigné
Nbre de sites	121	321	7
Fréquence	27	71,5	1,5

Strate arbustive - recouvrement en %

	Aucune	< 50	> 50	Non renseigné
Nbre de sites	58	216	174	1
Fréquence	12,9	48,1	38,8	0,2

Strate herbacée - recouvrement en %

	Aucune	< 50	> 50	Non renseigné
Nbre de sites	125	205	115	4
Fréquence	27,8	45,7	25,6	0,9

II.2. Les espèces de mousses échantillonnées

II.2.1. Recommandations européennes pour la campagne 2011

Le protocole européen recommande de n'échantillonner que quatre espèces de mousses différentes. Ces espèces sont par ordre de préférence : *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. > *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. > *Hypnum cupressiforme* Hedw. > *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) M Fleisch. Cet ordre résulte de l'abondance de ces espèces dans les différents pays participants et ne tient pas compte d'éventuelles différences d'accumulations des métaux liées à la morphologie des espèces. Lors des campagnes précédentes le protocole autorisait une 5ème espèce le *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B.S.G. que nous avons conservé en France.

II.2.2. Les espèces de mousses échantillonnées lors de la campagne 2011

En France, la diversité des milieux rend nécessaire l'échantillonnage des cinq espèces de mousses préconisées par le protocole européen. Toutefois, l'ordre de préférence a été modifié pour donner la priorité aux espèces les plus fréquemment échantillonnées lors des deux campagnes antérieures. L'objectif est de minimiser le nombre d'espèce à échantillonner. L'ordre de préférence des espèces pour la campagne 2011 est *Pseudoscleropodium purum* (Pp) > *Hypnum cupressiforme* (Hc) > *Thuidium tamariscinum* (Tt)> *Pleurozium schreberi* (Ps) > *Hylocomium splendens* (Hs).

La fréquence d'échantillonnage de chaque espèce, pour la campagne 2011, est synthétisée au tableau 5.

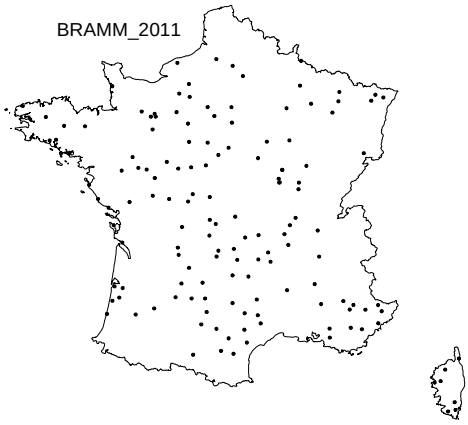
Tableau 5 : Fréquence d'échantillonnage (exprimée en pourcent) des 5 espèces sur les 449 sites de la campagne 2011 (données des études complémentaires non prises en compte).

	Fréquence en % (nombre de sites)			
	1996	2000	2006	2011
Pseudoscleropodium purum (Hedw.) M. Fleisch.	26	55,7	51,9	32,1 (144)
Hypnum cupressiforme Hedw.	36,4	18	27,6	50,1 (225)
Thuidium tamariscinum (Hedw.) B.S.G.	6,5	4,7	14,2	13,8 (62)
Hylocomium splendens (Hedw.) B.S.G.	9,2	3,4	3,7	1,8 (8)
Pleurozium schreberi (Brid.) Mitt.	21,9	18,2	2,6	2,2 (10)

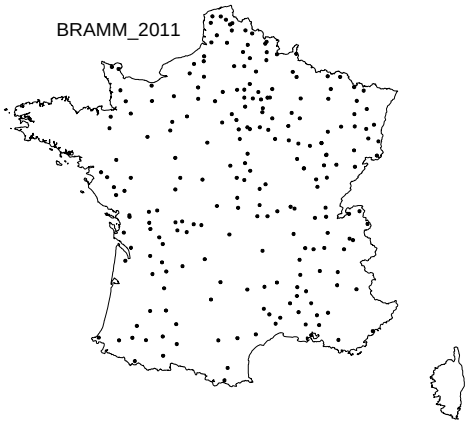
Le classement des 5 espèces en fonction de la fréquence d'échantillonnage (Hc > Pp > Tt > Hs > Ps) ne coïncide pas avec l'ordre de préférence de la collecte (Pp > Hc > Tt > Ps > Hs). Pour la campagne 2011, *Hypnum cupressiforme* est l'espèce la plus fréquemment échantillonnée et le *Pseudoscleropodium purum* ne représente plus que 32,1 % des 449 sites.

Les échantillons d'*Hypnum cupressiforme* ont principalement été collectés sur bois mort (202 échantillons collectés sur Bois Mort sur 225, soit 89,8%).

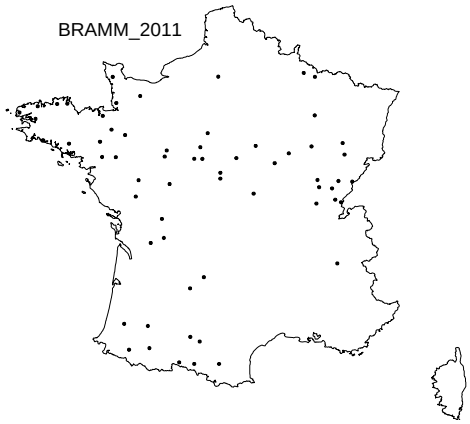
Pour échantillonner l'ensemble des sites français, les 5 espèces de mousses sont nécessaires. Néanmoins, le cumul des 3 premières espèces représente plus de 96% des sites. La figure 5 présente la répartition des sites d'échantillonnage en fonction de l'espèce prélevée.



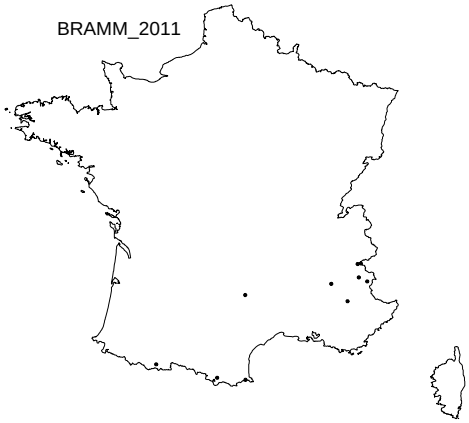
Pseudoscleropodium purum



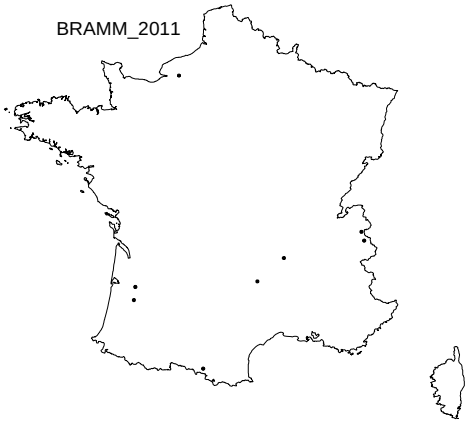
Hypnum cupressiforme



Thuidium tamariscinum



Hylocomium splendens



Pleurozium schreberi

Figure 5 : Répartition des 449 sites de la campagne 2011 en fonction de l'espèce de mousse collectée.

II.2.3. Espèces collectées sur les 280 sites communs

280 sites sont communs aux quatre campagnes françaises. Cependant, sur ces sites la même espèce de mousses n'a pas obligatoirement été prélevée lors des 4 campagnes. Seuls 75 sites sur les 280 présentent la même espèce échantillonnée en 1996, 2000, 2006 et 2011 (Figure 6). En prenant en compte les études complémentaires (comparaisons inter-espèces et inter-collecteurs permettent d'ajouter 3 sites en plus pour Hc) des campagnes BRAMM 2006 et 2011, le nombre de sites communs aux 4 campagnes et ayant la même espèce échantillonnée est de 78. *Thuidium tamariscinum* n'a jamais été collecté sur un même site au cours des quatre campagnes successives.

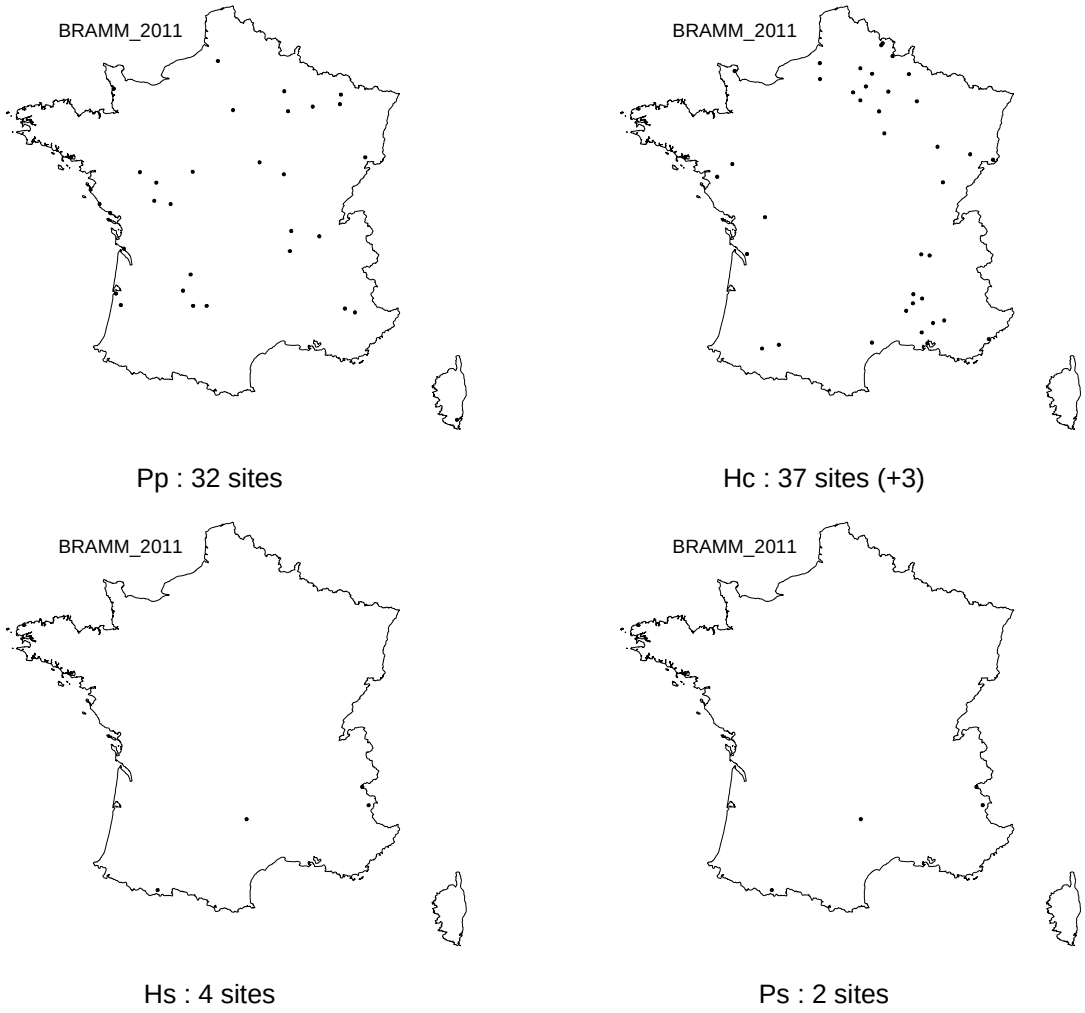


Figure 6 : Répartition des 78 sites d'échantillonnage communs aux campagnes françaises de 1996, 2000, 2006 et 2011 où la même espèce de mousses a été prélevée.

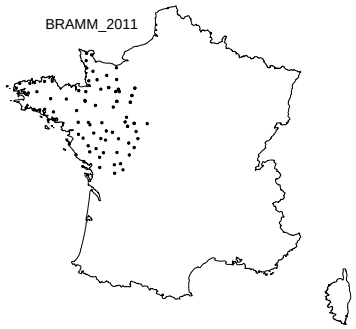
II.3. La collecte des échantillons de mousses

II.3.1. La période de collecte

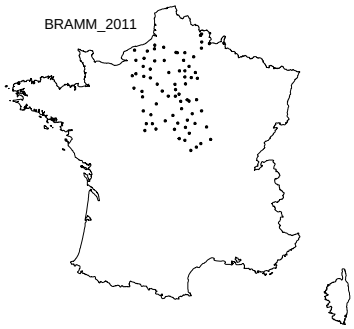
Le fait d'échantillonner au cours de la saison estivale, période où la déshydratation du brin est importante, peut influer sur la valeur de concentration. C'est pourquoi, le choix de la période de collecte établi en 2006 a été reconduit pour la campagne BRAMM 2011, avec un échantillonnage sur deux mois. L'ensemble des collectes de la zone Sud et Sud-Est de la France ont été réalisés en mai 2011. La partie Sud-Ouest a été réalisée par un nouveau collecteur de mi-mai à mi-juin 2011. La partie Nord de la France a été réalisée en Juin 2011. Deux sites situés en Région Centre sont venus compléter la campagne BRAMM 2011 et ont été prélevés début juillet 2011.

II.3.2. Le réseau des collecteurs

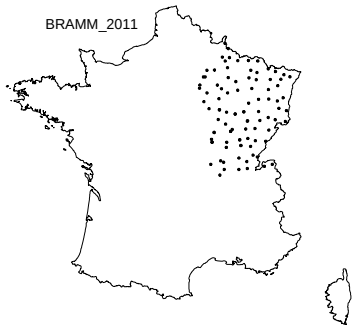
Pour limiter la période d'échantillonnage et faciliter la gestion du réseau de collecteurs, l'emploi de vacataires rémunérés en place d'un réseau de collecteurs bénévoles a été privilégié. Ce fonctionnement adopté en 2000 a été répété pour les campagnes 2006 et 2011. Le réseau de collecteurs est constitué de 7 personnes : 6 vacataires recrutés après entretien plus le coordinateur du programme. En raison de la fatigue engendrée, la durée du recrutement est limitée à un mois.
Chaque collecteur devait assurer l'échantillonnage d'environ 80 sites sur un intervalle de temps d'un mois. La répartition des sites à échantillonner par collecteur est présentée figure 7.



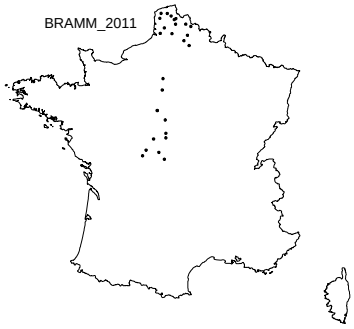
Vanessa Lemonnier (N = 85)



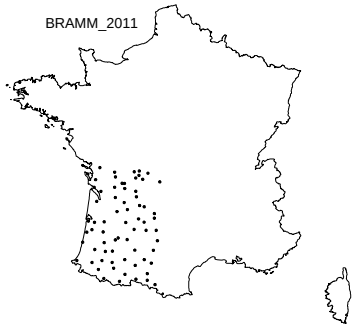
Florent Hervouet (N = 74)



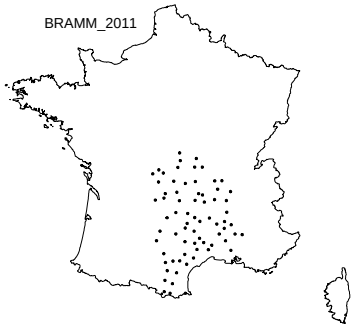
Elie Dhivert (N = 95)



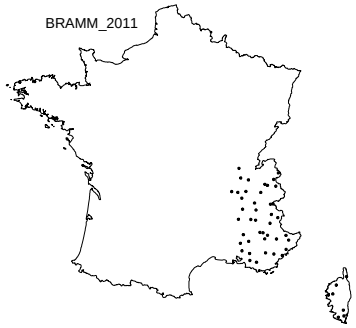
Xavier Laffray (N = 27)



Leslie Thiebaut (N = 69)



Evelyne Thys (N = 72)



Nicolas Sergy (N = 49)

Figure 7 : Répartition des sites de collecte par collecteur.

Remarque : La somme des sites échantillonnés par les différents collecteurs est supérieure aux 449 sites mentionnés précédemment en raison d'une comparaison inter-collecteur réalisée sur un total de 13 sites (cf paragraphe V.2.5.)

La liste des collecteurs figure dans le tableau 6 ci-dessous avec leur période de collecte.

Tableau 6 : Nom des collecteurs et période de récolte.

Collecteurs	Période
Nicolas Sergy	Mai
Evelyne Thys	Mai
Leslie Thiebaut	Mai/Juin

Collecteurs	Période
Elie Dhivert	Juin
Florent Hervouet	Juin
Vanessa Lemonnier	Juin
Xavier Laffray	Juin/Juillet

Le déroulement de l'étape de collecte de la campagne BRAMM 2011 est présenté en détail dans l'annexe I.

III. Le traitement des échantillons de mousses

Les différentes étapes du protocole depuis l'échantillonnage jusqu'aux analyses des prélèvements de mousses, pour les 4 campagnes françaises, de 1996, 2000, 2006 et 2011 sont synthétisées en Annexe II.

III.1. Tri et déshydratation des échantillons

Cette première étape du traitement des échantillons a été menée parallèlement à la phase de collecte de terrain. Elle s'est déroulée de mai à juillet 2011 au sein du laboratoire de l'équipe bryologie du MNHN.

III.1.1. Le personnel

Trois vacataires ont été recrutés sur une durée de trois mois (mai-juillet 2011, 120 h par mois) pour participer au tri des échantillons : Laetitia Tenokoueno, Iman Dahhaoui, Laurence Vessey. L'étape de traitement des échantillons a nécessité 1080 heures de travail.

III.1.2. Protocole

III.1.2.1. Réception des échantillons

A la réception des cartons d'échantillons, la concordance entre les données inscrites sur la fiche de collecte et l'étiquette collée sur le sachet de l'échantillon est vérifiée. Une fois débarrassé du sachet externe qui est source de contamination, l'échantillon entre en salle blanche où il est mis à sécher à l'air libre (le sachet zip est ouvert).
Une salle blanche, adaptée à la préparation des échantillons en vue du dosage en éléments traces, a été aménagé au sein du laboratoire de l'équipe bryologie du MNHN. Il s'agit d'une salle fermée en surpression, équipée d'une hotte à flux laminaire horizontal qui filtre l'air en continue et limite l'apport en particules extérieures.

Hypnum cupressiforme est une espèce présentant une variabilité morphologique importante. C'est pourquoi pour valider l'identification, les échantillons d'*Hypnum cupressiforme* présentant un aspect non « typique » ont été vérifiés par Jacques Bardat (bryologue au MNHN) avant l'étape de tri.

III.1.2.2. Tri des échantillons

Le tri des échantillons est réalisé en salle blanche sous une hotte à flux laminaire. Le tri consiste à éliminer les débris de litière et les autres mousses présentes dans l'échantillon. Le brin de mousse dans son intégralité est pris en compte pour l'analyse.

Le protocole de tri comprend les points suivants :
- la surface de travail est isolée par du film de protection en plastique étirable,
- une paire de gants en latex non talqués est utilisée par échantillon,
- l'échantillon de mousse est trié puis stocké dans un nouveau sachet zippé qui est laissé ouvert jusqu'à ce que ce dernier soit bien sec

Les recommandations européennes suggèrent de ne prendre en compte que la fraction verte et verte-brune du brin correspondant aux trois dernières années de pousse. Les parties brunes ne doivent pas être utilisées, même si la fraction verte du brin ne correspond qu'à deux ans de croissance. De plus, tout segment apparu au cours de la saison de croissance de l'année en cours doit être supprimé.
La distinction des pousses annuelles est délicate car basée uniquement sur des critères morphologiques qui peuvent différer en fonction de critères environnementaux. C'est pourquoi, il est décidé, pour la campagne 2011, de considérer le brin dans son intégralité (fraction verte et brune) de façon à obtenir une mesure globale intégrant le séjour de la mousse dans son milieu. Ce protocole est identique à celui usité lors des campagnes 2000 et 2006, à l'exception de l'élimination de l'extrémité apicale réalisée uniquement en 2000.

III.2. Broyage des échantillons

III.2.1. Le personnel

Le broyage de l'ensemble des échantillons a été réalisé par Xavier Laffray. Cette étape qui s'est déroulée de septembre à novembre 2011 et en janvier 2012 pour les 449 échantillons, de la campagne, nécessitant 350 heures de travail. Les 293 échantillons des études complémentaires ont été broyés de février à mars 2012, nécessitant 200 heures de travail supplémentaires.

III.2.2. Protocole

Les échantillons sont broyés au moyen d'un broyeur à rotor (Pulverisette® 14 de chez Fritsch). Equipé de matériaux non contaminants (un tamis circulaire et un rotor en titane pur avec un bol collecteur, un couvercle et un entonnoir en Téflon), il combine deux techniques de broyage. Avec l'emploi du tamis (à perforations trapézoïdales de 0.5 mm), il broie par effet de choc, tandis que les batteurs du rotor déchiquettent l'échantillon par effet de cisaillement. L'échantillon broyé est alors transféré dans un double sachet zip en polyéthylène et stocké dans un baril opaque et étanche jusqu'à son analyse ultérieure. Cette étape est réalisée hors salle blanche, en raison de l'importante dispersion de poudre de mousses.

III.3. Conditionnement des échantillons

Les analyses des métaux (hors Hg) et de l'azote d'une part, et du mercure d'autre part étant réalisées par deux prestataires différents, seul un aliquote d'échantillon leur a été envoyé. A l'aide d'une spatule en polypropylène à usage unique, un gramme d'échantillon (quantité minimale demandée par les prestataires) est introduit dans un flacon en verre opaque étiqueté. Les flacons sont ensuite conditionnés puis envoyés aux prestataires d'analyse.

IV. L'analyse des échantillons de mousses

En tenant compte des recommandations européennes, les composés à analyser dans les mousses peuvent être classés en différents niveaux d'importance.
Niveau I : éléments originels. Il s'agit de dix éléments métalliques suivis depuis le début du programme européen par l'ensemble des participants : As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V et Zn.
Niveau II : éléments additionnels. Lors des campagnes successives, différents composés ont été ajoutés au programme européen, Al, Sb, N (campagne 2005/06) et POP (campagne 2010/11).
Niveau III : éléments supplémentaires. Il s'agit d'éléments en sus, spécifiques à la campagne française, qui sont nécessaires pour aider à la caractérisation des sources.

Pour la campagne 2011, n'ont été retenues que les éléments de niveau I et II. Ainsi, 13 éléments seront analysés dans l'ensemble des échantillons de mousses : les 10 métaux communs au programme européen (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V et Zn) et 3 en sus (Al, Sb et N). De plus, quelques éléments supplémentaires (Mn, S,…) seront analysés dans les échantillons collectés sur les sites CATAENAT afin de permettre une comparaison avec les dépôts mesurés.

L'analyse des échantillons de mousses a été confiée à plusieurs prestataires privés, ce qui permet :
- de réduire les délais entre l'envoi des échantillons et le rendu des résultats. L'analyse des échantillons a duré plus de 2 ans pour la campagne de 1996 et 1,5 ans pour celle de 2000 ; ce délai étant ramené à quelques mois pour les campagnes 2006 et 2011.
- de faire appel à un laboratoire ayant une expérience avec les échantillons de matrice végétale et ayant mis en place un programme d'assurance qualité (accréditation COFRAC, participation à des essais inter-laboratoires type WEPAL, participation aux travaux de certification d'échantillon)

Le choix du prestataire a fait suite à un appel d'offre au niveau national mené par le service achats de la Direction des Finances et du Budget du MNHN. Cet appel d'offre, a fait l'objet d'une publication au Journal Officiel ainsi que sur le site Internet www.achatpublic.com, sous la forme de 3 lots distincts : analyse des éléments métalliques hors mercure (lot 1), analyse du mercure (lot 2), analyse de l'azote (lot 3). Sur la base d'un rapport rédigé par l'équipe bryologie, une commission a été réunie pour statuer sur le choix du prestataire.

Pour le lot 1, sept prestataires ont répondu à l'offre : Ianesco Chimie, Institut national de la recherche agronomique - Centre de recherche de Bordeaux-Aquitaine, IPL – Santé Environnement Durable Nord,

Laboratoire SADEF, Laboratoire SGS Multilab, MicroPolluants Technologie SA, UB-Filiale / Welience. L'offre retenue est la proposition de :

Institut National de la Recherche Agronomique - Unité Service Recherche Analyses Végétales Environnementales
INRA - U.S.R.A.V.E
B.P 81 - 33883 Villenave d'Ornon CEDEX
Téléphone : 05 57 12 23 98 - Télécopie : 05 57 12 23 99
Email : usrave@bordeaux.inra.fr

Pour le lot 2, six prestataires ont répondu à l'offre : Ianesco Chimie, Institut national de la recherché agronomique - Centre de recherche de Bordeaux-Aquitaine, IPL – Santé Environnement Durable Nord, Laboratoire SADEF, Laboratoire SGS Multilab, MicroPolluants Technologie SA. L'offre retenue est la proposition de :

Laboratoire d'Analyse Agronomique et Environnemental SADEF – Pôle d'Aspach
Rue de la Station F- 68700 Aspach-le-Bas
Téléphone : 03 89 62 72 30 - Télécopie : 03 89 62 72 49
Email : pole@sadef.fr

Pour le lot 3, six prestataires ont répondu à l'offre : Ianesco Chimie, Institut national de la recherché agronomique - Centre de recherche de Bordeaux-Aquitaine, Laboratoire SADEF, Laboratoire SGS Multilab, MicroPolluants Technologie SA, UB-Filiale / Welience. L'offre retenue est la proposition de :

Institut National de la Recherche Agronomique - Unité Service Recherche Analyses Végétales Environnementales
INRA - U.S.R.A.V.E
B.P 81 - 33883 Villenave d'Ornon CEDEX
Téléphone : 05 57 12 23 98 - Télécopie : 05 57 12 23 99
Email : usrave@bordeaux.inra.fr

Le protocole analytique est détaillé en Annexe III, Annexe IV et Annexe V.

V. Procédure de validation

V.1. Validité analytique

La validité analytique des résultats (justesse et reproductibilité) est vérifiée par l'analyse régulière :

- d'échantillons de référence certifiés, utilisés en interne par les prestataires d'analyses : NIST-SRM 1547 (feuilles de pécher) par l'INRA (éléments métalliques et azote) et INCT-TL-1 (feuilles de thé) par SADEF (mercure)

- d'échantillons de référence certifiés, analysés spécifiquement pour cette étude : NIST-SRM 1573a (feuilles de tomate) par l'INRA (éléments métalliques et azote) et BCR 61 (mousse aquatique) par SADEF (mercure)

- de deux standards internes au programme européen : Moss M2 et Moss M3
Il s'agit de deux échantillons broyés de *Pleurozium schreberi*, en provenance de deux sites Finlandais, qui sont analysés par l'ensemble des participants au programme européen. Ces deux standards ont déjà fait l'objet d'une précédente comparaison inter-analytique, entre les différents participants de la campagne de 1995-96, conduisant à la publication d'un article (Steinnes *et al.*, 1997). Ces deux standards ont été analysés lors des campagnes françaises antérieures (annexe VI).

- d'un standard interne au dispositif BRAMM : Ps_int
Il s'agit d'un échantillon issu de la campagne française 2000 et récolté en grande quantité (annexe VI).

V.2. Etudes complémentaires

Afin d'évaluer et de quantifier les incertitudes liées aux différents protocoles mis en œuvre dans les étapes de la chaîne de mesure (facteurs biotiques et abiotiques, représentativité du site, échantillonnage, traitement, analyse,…), diverses expérimentations ont été menées.

V.2.1. Variabilité globale

L'objectif est d'évaluer la performance de la chaîne de traitement des échantillons, depuis la collecte jusqu'à l'analyse. Pour se faire, lorsque le recouvrement muscinal sur le site d'échantillonnage le permet, 7 échantillons de l'espèce ou des espèces présentes (1 échantillon = un pool de 10 sous échantillons) ont été prélevés consécutivement par les collecteurs lors de la campagne. Une fois prélevés, les 7 échantillons ont été postés puis triés, déshydratés, broyés et analysés indépendamment les uns des autres.

Cette étude a été réalisée sur 26 sites (Figure 8). L'étude portant initialement sur les 3 espèces majoritaires (Hc, Pp, Tt) a été étendue à Hs en raison de sa collecte par un des collecteurs.
Sur le site RENECOFOR EPC_63, une étude de variabilité globale sur les 3 espèces majoritaires (Hc, Pp, Tt) a été menée concomitamment sur le site.
Sur le site RENECOFOR PS_41, une étude de comparaison inter-collecteur a été menée parallèlement à l'étude de variabilité globale (deux collecteurs distincts ont collectés 7 échantillons sur le site, à deux dates différentes)

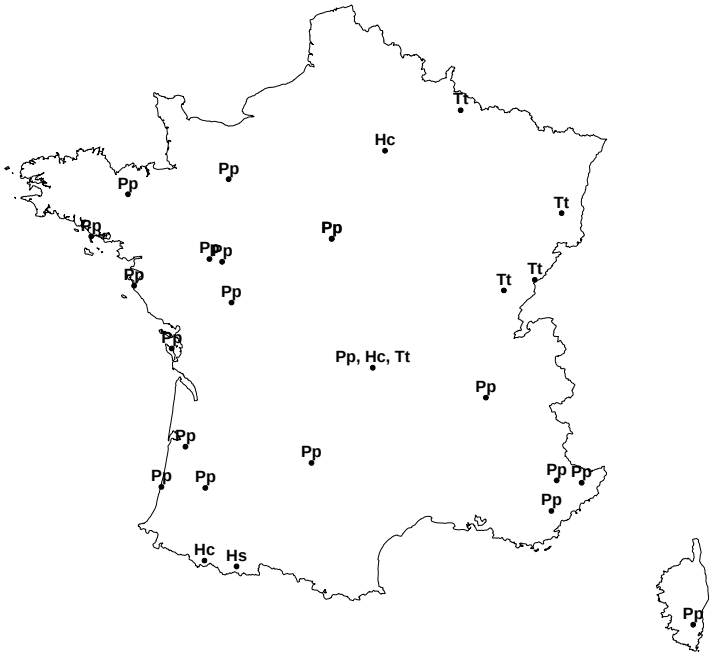


Figure 8 : Localisation des 26 sites d'échantillonnage de la campagne 2011 relatifs à l'étude de variabilité globale, avec l'espèce collectée (Pp : *Pseudoscleropodium purum* ; Hc : *Hypnum cupressiforme* ; Tt : *Thuidium tamariscinum* : Hs : *Hylocomium splendens*.)

Remarque : Pour ces 26 sites, la valeur de concentration retenue pour le dispositif BRAMM, et envoyée à l'Europe est la moyenne des sept mesures.

V.2.2. Comparaison inter-espèces

L'efficacité de capture et de rétention des éléments peut varier en fonction de l'espèce de mousse considérée. Pour optimiser l'interprétation des données françaises issues d'espèces de mousses différentes, une étude de comparaison inter - espèces est nécessaire pour chaque campagne. Pour la campagne 2011, cette étude porte sur les 3 espèces majoritairement échantillonnées : *Pseudoscleropodium purum*, *Hypnum cupressiforme* et *Thuidium tamariscinum*. Le principe est de récolter sur un même site (2 500 m²) les 3 espèces de mousse afin de comparer leurs teneurs en métaux et de mettre en évidence des corrélations.

La localisation des sites potentiels de collecte retenus pour cette étude complémentaire, a été définie à partir des méta-données de la campagne 2006 (présences des trois espèces sur le site). Cependant, afin d'optimiser l'étude d'inter-comparaison, sur le terrain, les collecteurs avaient la consigne de réaliser la

collecte des trois espèces dès que les conditions étaient retenues (important recouvrement muscinal des trois espèces).

Pour la campagne 2011, l'étude de comparaison inter-espèces porte sur 21 sites d'échantillonnage (Figure 9). Une étude de comparaison inter-espèces a déjà été menée lors de la campagne 2006 sur 15 sites ; 6 sites sont communs aux deux campagnes.

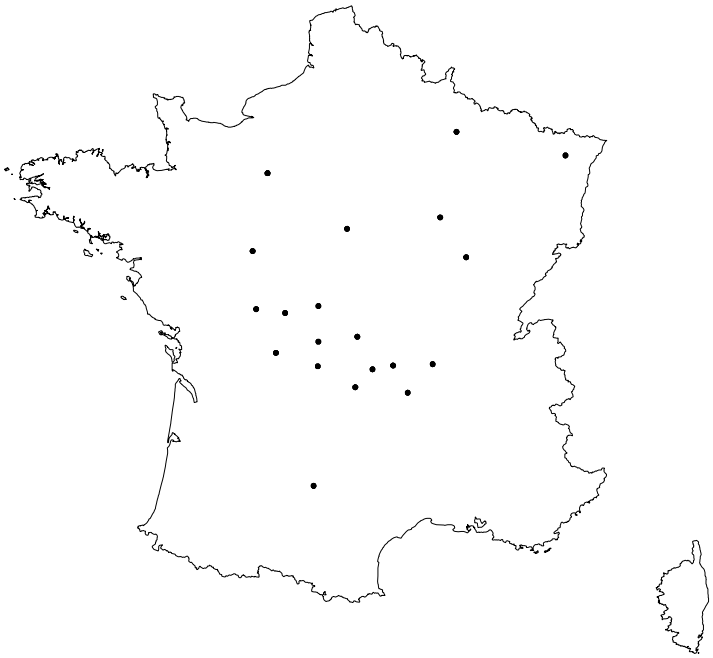


Figure 9 : Répartition des 21 sites d'échantillonnage de la campagne 2011 où ont été menées des études de comparaison inter-espèces.

Remarque : Pour ces 21 sites, la valeur de concentration retenue pour le dispositif BRAMM, et envoyée à l'Europe est la valeur mesurée pour le *Pseudoscleropodium purum*.

V.2.3. Comparaison *Hypnum* sur sol ou bois mort

Parmi les cinq espèces de mousses retenues pour les campagnes BRAMM, 4 sont exclusivement collectées sur sol. L'*Hypnum cupressiforme* (Hc) peut être indifféremment collecté sur sol ou sur bois mort présentant une surface horizontale (anciennes souches, troncs de bois mort couchés, bois coupés). Lors de la campagne 2006, le protocole expérimental précisait que, pour un site de collecte donné, un seul type de support (sol ou bois mort) devait être utilisé (la nature du support devant être renseignée sur la fiche de relevé de terrain). Cependant, les connaissances actuelles ne permettent pas de préciser l'influence de la nature du support du tapis de mousses (bois ou sol) sur les valeurs de concentrations des éléments métalliques, et la contamination par les particules du sol adsorbées sur le brin.

Si l'*Hynum cupressiforme* est présent concomitamment (et en quantité suffisante) sur sol et sur bois mort, dans un site de collecte (station de 2 500 m^2), alors deux échantillons sont réalisés (un par support). Pour la campagne 2011, l'étude de comparaison inter-espèces porte sur 19 sites d'échantillonnage (Figure 10).

S'agissant de quantifier la présence de particules terrigènes, difficiles à minéraliser, deux processus de minéralisation ont été utilisés sur ces 38 échantillons :
- une minéralisation par voie humide (H_2O_2 + HNO_3) suivie d'une filtration (processus utilisé pour tous les autres échantillons de la campagne)
- une minéralisation par voie humide (H_2O_2 + HNO_3) suivie d'une filtration puis d'une calcination et reprise par HF du filtre

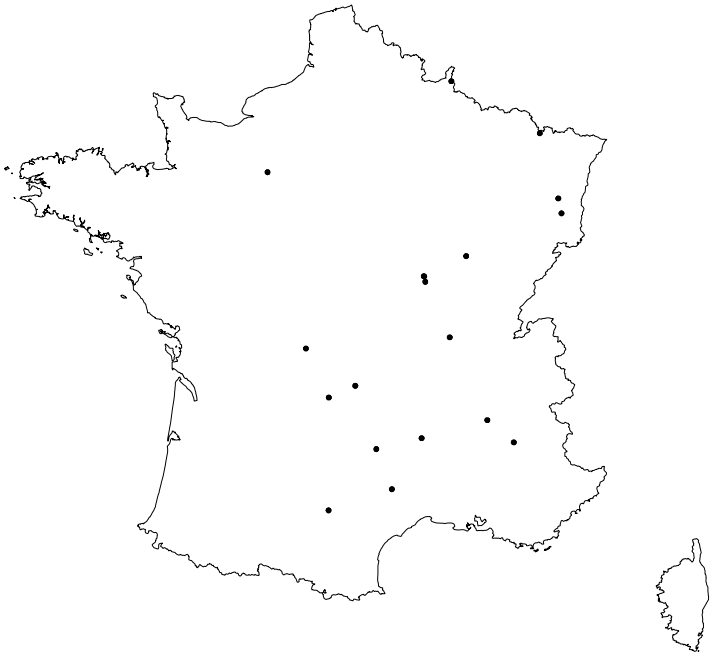


Figure 10 : Répartition des 19 sites d'échantillonnage de la campagne 2011 où ont été menées des études de comparaison Hc Sol / Bois Mort.

Remarque : Pour ces 19 sites, la valeur de concentration retenue pour le dispositif BRAMM est la valeur mesurée pour l'*Hypnum cupressiforme* sur le Bois Mort.

V.2.4. Comparaison fraction apicale, brin entier

Lors des campagnes BRAMM de 2000 et 2006, le protocole ne suit pas les recommandations européennes ; le brin de mousse est utilisé dans son intégralité (fraction verte et brune). Le même protocole de tri est retenu pour la campagne 2011, il est nécessaire de tester si ce paramètre influence ou non la concentration dans le brin et donc les résultats français vis-à-vis des autres partenaires.
Il s'agit de diviser un échantillon collecté en deux pour être trié selon deux protocoles distincts (brin entier / fraction apicale) puis analysés. Cette étude a été menée exclusivement sur l'espèce *Pseudoscleropodium purum*. Quinze échantillons, aussi utilisés pour l'étude sur la Variabilité globale, ont été retenus (Figure 11).

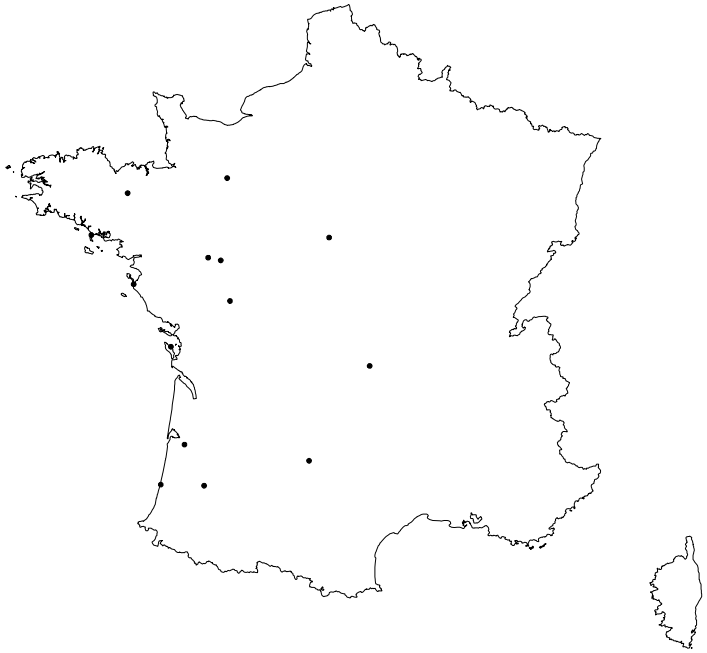


Figure 11 : Répartition des 15 sites d'échantillonnage de la campagne 2011 où ont été menées des études de comparaison fraction apicale, brin entier

V.2.5. Comparaison inter-collecteurs

Lors des campagnes BRAMM, les échantillons de mousses sont prélevés par un panel de collecteurs. Depuis 2000, les collectes d'échantillons sont réalisées par 7 collecteurs, rémunérés, et spécifiquement formés afin de limiter les écarts d'application du protocole dus au collecteur. Cependant, ces écarts ne sont pas inexistants et peuvent affecter tout ou partie des échantillons prélevés.

Sur 13 sites de collectes présélectionnés (Figure 12), et principalement localisés à proximité de sites RENECOFOR, deux collecteurs ont prélevés un échantillon de mousses à des dates différentes. Des espèces différentes ont été collectées sur 3 des 13 sites pris en considération.

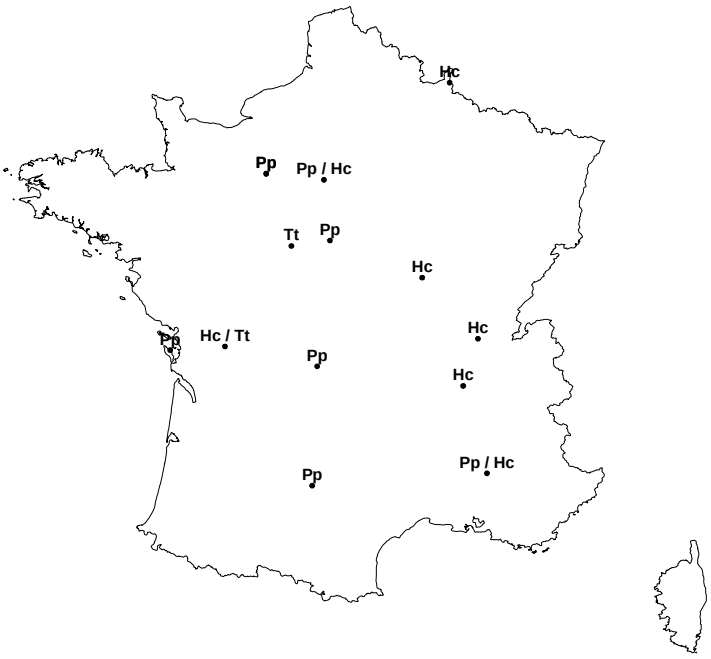


Figure 12 : Répartition des 13 sites d'échantillonnage de la campagne 2011 où ont été menées des études de comparaison inter-collecteurs. Sont indiquées les espèces collectées.

Remarque : Pour ces 13 sites, une seule valeur a été prise en compte. La valeur de concentration retenue pour le dispositif BRAMM 2011 et envoyée au PIC Végétation est déterminée en fonction de l'ordre de collecte des espèces (Pp < Hc < Tt ; Hc Bois Mort (Hc BM) < Hc Sol) et de la date de collecte sur le site de comparaison inter-collecteur.

V.2.6. Comparaison intra-collecteur

La collecte des échantillons lors de la campagne BRAMM 2011 a été réalisée sur une période de 1 mois pour chacun des 7 collecteurs. Des écarts pour un même collecteur sur un même site de collecte peuvent exister.

Sur 9 sites de collectes (Figure 13), un même collecteur est retourné échantillonner deux fois, à des dates différentes. Des espèces différentes ont été collectées sur 2 des 9 sites pris en considération.

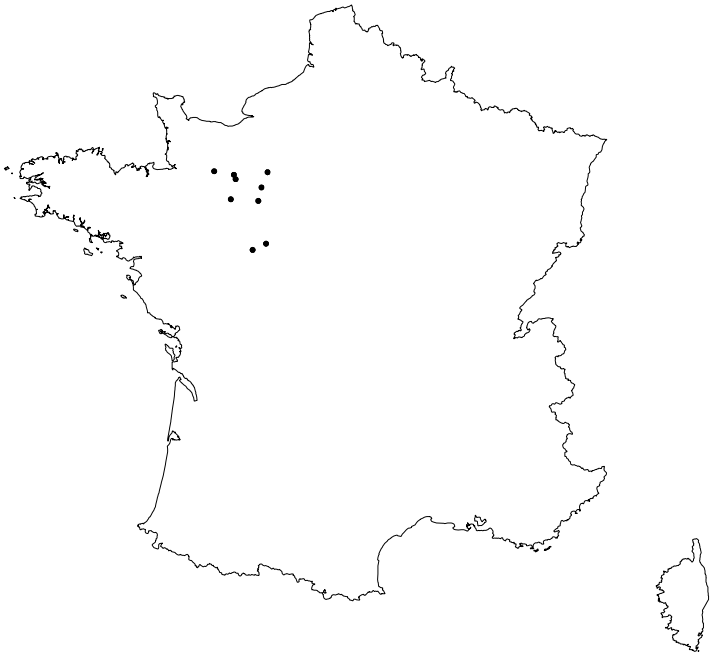


Figure 13 : Répartition des 9 sites d'échantillonnage de la campagne 2011 où ont été menées des études de comparaison intra-collecteur.

Remarque : Pour ces 9 sites, une seule valeur a été prise en compte. La valeur de concentration retenue pour le dispositif BRAMM 2011 et envoyée au PIC Végétation est déterminée en fonction de l'ordre de collecte des espèce (Pp < Hc < Tt ; Hc Bois Mort (Hc BM) < Hc Sol) et de la date de collecte sur le site de comparaison inter-collecteur.

V.3. Nombre d'échantillons à analyser

Le nombre d'échantillons de mousses constitué dans le cadre de la campagne 2011 du dispositif BRAMM est de 724 ; il tient compte :
• des 449 échantillons de mousses collectés pour la campagne
• de la procédure d'assurance qualité (les standards ne sont pas comptabilisés)

Tableau 7 : Nombre de sites et d'échantillons concernés par la campagne 2011 et les études complémentaires.

	Nombre de sites	Nombre d'échantillons
Campagne BRAMM 2011	449	449
Comparaisons inter espèces	21	63
Variabilité globale	26 (+1)	188
Comparaison Hc sur Sol, Bois Mort	19	38
Fraction apicale, brin entier	15	30
Comparaisons inter-collecteur	13	26
Comparaison intra-collecteur	9	18
Nombre de redondances		- 88
Nombre total d'échantillons		724

VI. Résultats de la campagne 2011 du dispositif BRAMM

Dans ce paragraphe, sont synthétisés et cartographiés les résultats de la campagne BRAMM 2011 pour les douze éléments métalliques (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V et Zn) et l'azote requis par les coordinateurs du programme européen.

Les conventions de présentation des résultats (calcul des valeurs atypiques, représentation par les boites à moustaches, représentation cartographique) sont précisées en Annexe VII.

VI.1. Statistiques élémentaires nationales

En préambule à l'interprétation des résultats, il est important de rappeler différentes notions.

• La technique de biosurveillance par les mousses est une méthode relative qui permet de classer les sites de collecte les uns par rapport aux autres en fonction de la valeur de concentration mesurée dans l'échantillon de mousses. Elle permet d'estimer les niveaux de dépôts en métaux sur l'ensemble du territoire et donne la possibilité de comparer les niveaux français à ceux observés dans les autres pays européens.

• Il n'existe pas de valeurs réglementaires, ou de toxicité auxquelles se référer pour juger si une valeur de concentration en élément dans les mousses est excessive ou non. Les valeurs atypiques et maximales calculées dans ce document ne préjugent en rien d'un niveau de toxicité pour la mousse, ni pour l'écosystème et encore moins pour l'être humain.

Les statistiques élémentaires relatives aux résultats de la campagne 2011 du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 8 et en annexe VIII.

Tableau 8 : Statistiques élémentaires des concentrations métalliques ($\mu g.g^{-1}$) relevées dans les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 du dispositif BRAMM. (*) Les valeurs de concentration en azote sont exprimées en $mg.g^{-1}$; CV = coefficient de variation exprimé en %

campagne 2011	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn	N*
Nb valeurs (< LQ)	449	449 (26)	449	449	449	449	449	449	449	449	449	449	449
Minimum ($\mu g.g^{-1}$)	62	< 0,05	0,042	0,52	2,24	86	0,025	0,55	1	0,03	0,42	14,1	8
Quartile 1 ($\mu g.g^{-1}$)	200	0,115	0,113	1,15	4,98	241	0,0552	1,25	2,36	0,082	0,92	24,3	12,2
Médiane ($\mu g.g^{-1}$)	286	0,181	0,167	1,43	6,07	344	0,0663	1,75	3,3	0,114	1,25	30,8	14,5
Quartile 3 ($\mu g.g^{-1}$)	450	0,299	0,227	1,85	7,5	520	0,0798	2,48	5,02	0,167	1,7	41,2	17,2
Maximum ($\mu g.g^{-1}$)	2020	52,4	1,21	5,91	16,2	3540	0,1486	10,2	95,6	1,87	6,35	97,3	27,1
Seuil atypique ($\mu g.g^{-1}$)	825	0,575	0,398	2,9	11,28	939	0,1167	4,33	9,01	0,295	2,86	66,6	24,7
Nb valeurs atypiques	23	40	32	8	11	26	8	10	29	22	22	14	2
Moyenne	360	0,426	0,199	1,55	6,37	434	0,0689	2,01	4,55	0,143	1,45	34,4	14,7
Ecart type	257	2,565	0,136	0,61	2,02	318	0,0199	1,08	6,29	0,121	0,82	13,8	3,5
CV %	71	602	68	39	32	73	29	54	138	85	57	40	24

Parmi les 449 sites de collecte de la campagne 2011, un certain nombre de sites présente des valeurs de concentration pour un ou plusieurs éléments très au delà du seuil des valeurs atypiques. Dix huit échantillons ayant des très fortes concentrations en arsenic, plomb et éléments terrigènes ont été ré-analysés par le prestataire. Les fortes teneurs ont été validées par la seconde analyse.
En accord avec les coordinateurs du programme européen, 7 sites, sur les 18, très fortement contaminés en plomb ou arsenic n'ont pas été pris en compte dans la campagne européenne. Ces sites, dont les résultats sont intégrés aux cartes présentées dans ce rapport, nécessitent une caractérisation approfondie des sources pour valider l'origine atmosphérique des contaminations observées.

VI.2. Aluminium

VI.2.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : La principale source d'émission d'aluminium est d'origine géologique. Elle est liée localement à l'érosion éolienne et au ré-envol de poussières telluriques inhérents aux sols nus ou sur de plus longues distances aux apports induits par les retombées de poussières d'origine saharienne transportées.

Les sources atmosphériques anthropiques : La métallurgie des métaux non ferreux (fonderies de cuivre, zinc, aluminium et alliages, usines d'extraction et de purification de l'aluminium, usines utilisant l'aluminium) peut constituer localement une source importante d'émission atmosphérique d'aluminium. L'aluminium est principalement utilisé dans l'industrie du bâtiment et des transports (automobiles, avions, etc.), dans l'industrie agro-alimentaire (conservation, colorants, additifs, etc.), dans l'industrie de l'emballage (boîtes, canettes, barquettes et feuilles d'aluminium alimentaire), pour la fabrication d'ustensiles de cuisine. Il est également utilisé par l'industrie pharmaceutique (adjuvants de vaccins, verre pharmaceutiques, etc.), dans le domaine chirurgical (céramique dentaire, implants orthopédiques, etc.), en cosmétologie (antiperspirants, colorants capillaires, etc.). Il est aussi utilisé comme agent clarifiant et agent de floculation dans le traitement des eaux d'alimentation (InVS 2003).

VI.2.2. Distribution spatiale des teneurs en aluminium en 2011

Les valeurs de concentrations en aluminium mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 14.

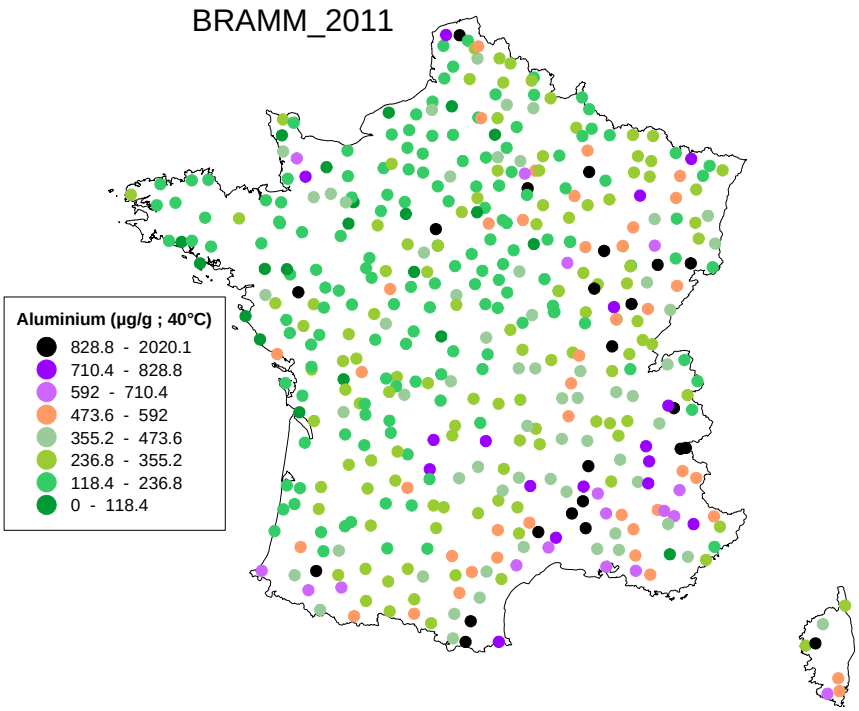


Figure 14 : Carte des teneurs en aluminium dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en aluminium pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 286 $\mu g.g^{-1}$ (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 62 $\mu g.g^{-1}$ et 2 020 $\mu g.g^{-1}$ (Tableau 9). La gamme des concentrations est étendue, avec un ratio de 33 entre les deux valeurs extrêmes. La variabilité des teneurs est très importante (71 %) caractérisant une forte dispersion des données. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 825 $\mu g.g^{-1}$. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 23 sites. Le nombre de valeurs atypiques est peu élevé, représentant seulement 5,1% des sites de la campagne 2011.

La distribution spatiale des valeurs atypiques est hétérogène. Ces valeurs sont pour l'essentiel localisées dans deux zones géographiques : régions de l'Est (Bourgogne, Champagne-Ardenne, Franche-Comté) et du sud (Languedoc-Roussillon, Midi-Pyrénées, PACA). Les cartes de répartitions françaises des teneurs en aluminium dans les mousses (Figure 13) montrent que les teneurs sont nettement plus élevées dans le quart Sud-Est ainsi que dans toute la façade est.

Le ratio, entre les régions Languedoc-Roussillon (521 µg.g^{-1}) et Bretagne (157 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 3,3.
Les régions présentant les valeurs médianes les plus élevées sont les régions du sud-est : Rhône-Alpes, Corse, PACA, Languedoc-Roussillon ; 47,8 % des valeurs atypiques de la campagne 2011 ont été enregistrées dans ces régions. De fortes concentrations sont également observées en région Franche-Comté (13 % des valeurs atypiques enregistrées). La région Languedoc-Roussillon (Tableau 9) est la plus contaminée ; cependant la valeur maximale enregistrée est localisée en région Bourgogne (2 020 µg.g^{-1}).

Tableau 9 : Statistiques élémentaires des concentrations en aluminium dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Al		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	201	211	262	429	713	52
Aquitaine	AQU	29	124	169	232	328	1040	67
Auvergne	AUV	19	151	263	323	393	800	40
Basse Normandie	BNO	16	69	138	210	415	755	71
Bourgogne	BOU	32	117	200	252	472	2020	96
Bretagne	BRE	19	74	131	157	217	316	34
Centre	CEN	30	88	157	221	306	995	68
Champagne Ardennes	CHA	26	122	185	279	529	1200	74
Corse	COR	7	272	318	487	678	1380	63
Franche Comté	FCO	18	162	286	409	723	942	52
Haute Normandie	HNE	13	62	145	170	219	361	41
Île de France	IDF	12	115	153	230	319	539	47
Limousin	LIM	9	200	234	293	371	717	47
Lorraine	LOR	18	142	227	284	397	748	45
Languedoc Roussillon	LRO	22	304	402	521	858	2020	61
Midi-Pyrénées	MPY	30	167	267	316	502	714	41
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	190	227	263	484	1750	95
PACA	PCA	29	94	379	513	669	864	39
Poitou Charentes	PCH	24	84	175	223	284	591	44
Pays-De-La-Loire	PDL	24	87	129	199	332	874	69
Picardie	PIC	20	70	173	217	380	627	52
Rhône-Alpes	RAL	31	152	318	433	672	1010	49
France		449	62	200	286	450	2020	71

La distribution des valeurs de concentration en aluminium dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 15.

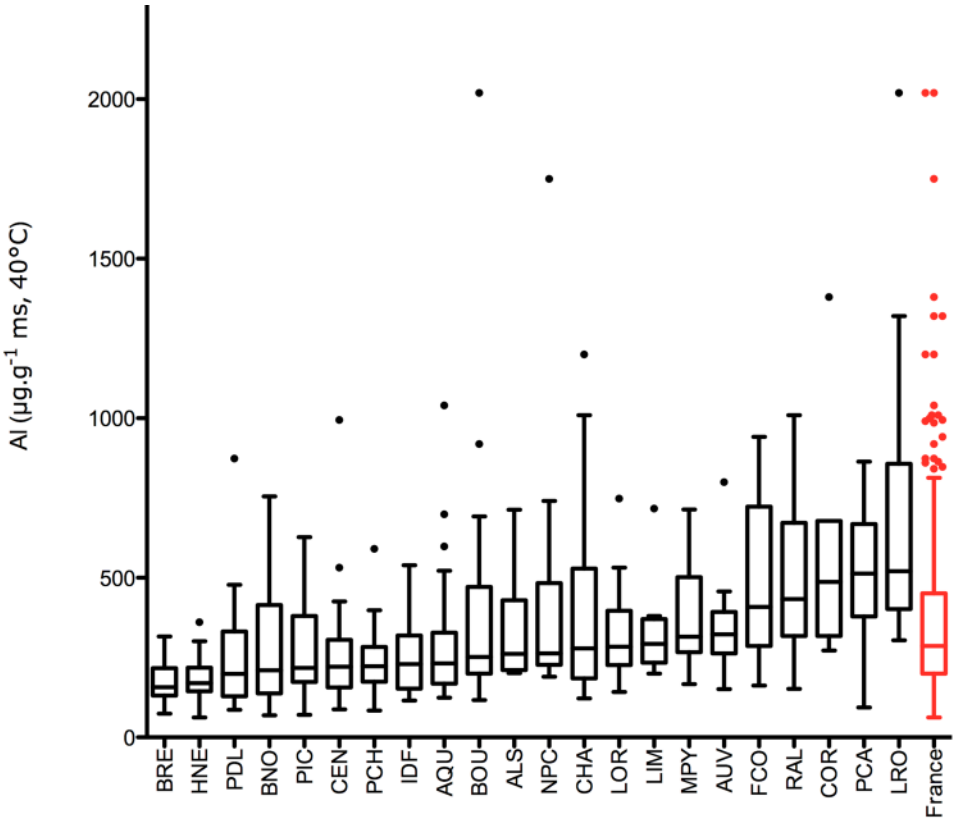


Figure 15 : Dispersion des valeurs de concentration en aluminium dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

VI.2.3. Evolution temporelle des teneurs en aluminium

Les statistiques élémentaires des concentrations en aluminium dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Statistiques élémentaires des concentrations en aluminium dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Al			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs	510	528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	51	157	148	62
Quartile 1 (µg.g^{-1})	487	687	472	200
Médiane (µg.g^{-1})	787	1156	896	286
Quartile 3 (µg.g^{-1})	1310	1856	1786	450
Maximum (µg.g^{-1})	14100	11731	9818	2020
CV %	115	85	96	71

La valeur médiane française, des teneurs en aluminium dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 286 µg.g^{-1} à 1 156 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 51 µg.g^{-1} à 14 100 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en aluminium dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 16.

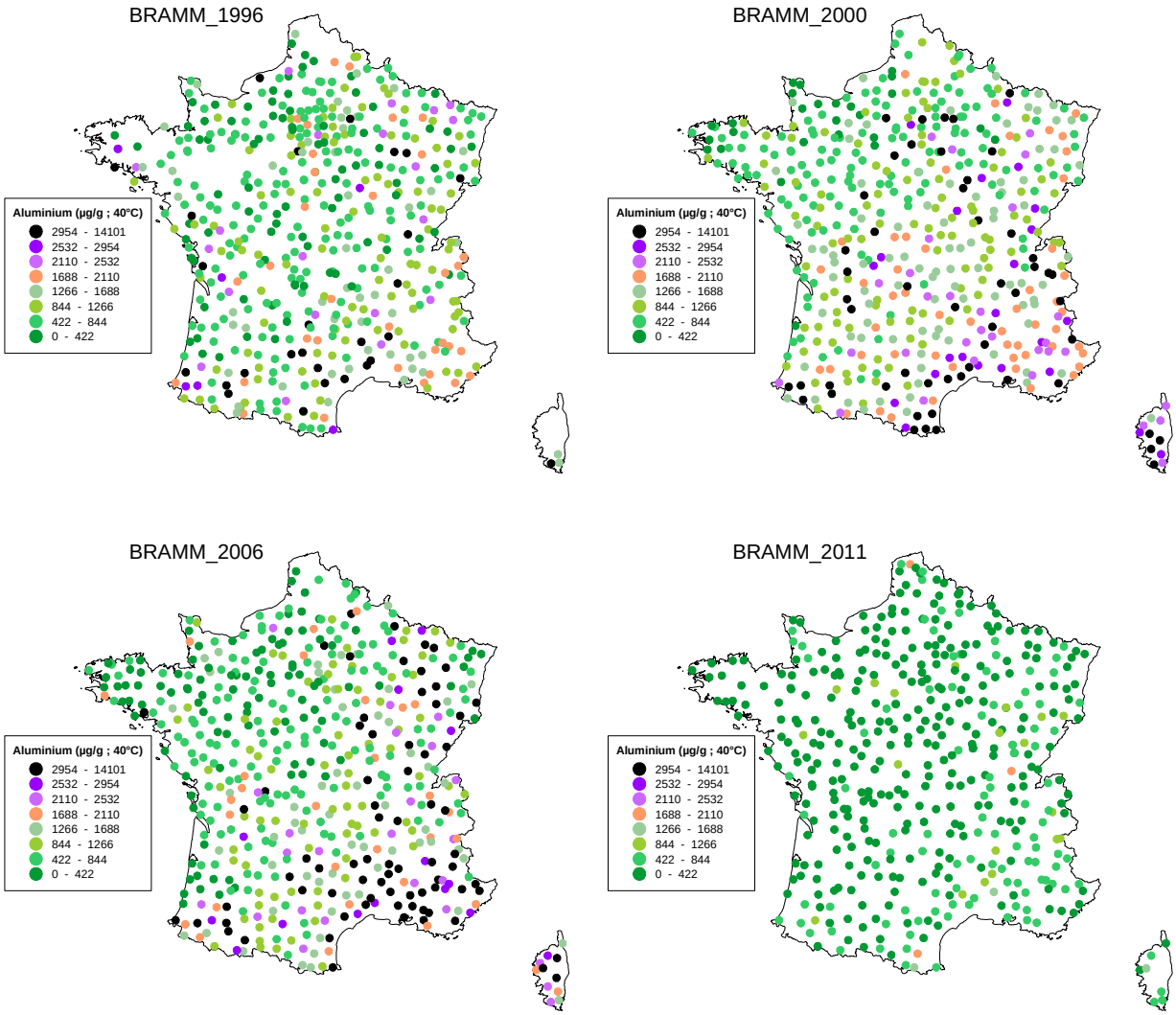


Figure 16 : Carte des teneurs en aluminium dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en aluminium dans les mousses en France montrent globalement une baisse des contaminations sur l'ensemble du territoire entre 1996 et 2011, avec un pic transitoire en 2000. La partie Sud (Rhône-Alpes, Corse, Provence-Alpes-Côte-d'Azur, Languedoc-Roussillon) et dans une moindre mesure, la moitié Est, sont nettement plus contaminées que le Nord et l'Ouest. L'aluminium étant un constituant majeur des sols, cette répartition des valeurs de concentrations élevées mesurées dans les mousses s'explique par le climat plus chaud et plus sec rencontré dans les régions du Sud du territoire, favorisant le ré-envol des particules du sol, et par une influence des vents sahariens chargés de particules qui s'étend jusque dans le Nord-Est de la France.

VI.3. Arsenic

VI.3.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : La principale source naturelle d'émissions atmosphérique d'arsenic est l'activité volcanique.

Les sources atmosphériques anthropiques : Selon le CITEPA, en 2010 (CITEPA 2012), trois secteurs contribuent majoritairement aux émissions anthropiques d'arsenic. Ainsi, les secteurs de l'industrie manufacturière (minéraux ferreux et non ferreux, et matériaux de construction), du Résidentiel/Tertiaire et de la transformation d'énergie (représentent respectivement 53 %, 26 % et 21 % des émissions atmosphériques totales d'Arsenic pour la France métropolitaine. Les émissions de ce polluant dans l'air ont pour origine, d'une part, de l'utilisation combustibles minéraux solides (charbon, lignite) et du fioul lourd, et, d'autre part, de l'utilisation de matières premières contenant de l'arsenic dans le secteur de l'Industrie manufacturière et notamment dans les sous-secteurs de l'extraction de minerais, de l'industrie de production de verre, de métaux ferreux et non ferreux. Le secteur de l'agriculture/sylviculture ainsi que le secteur des transports contribuent peu avec moins de 1 % des émissions atmosphériques totales en France. Les émissions d'arsenic anthropique en agriculture/sylviculture proviennent de l'utilisation d'insecticides (produits de traitement du bois), de rodenticides et d'herbicides.

VI.3.2. Distribution spatiale des teneurs en arsenic en 2011

Les valeurs de concentrations en arsenic mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 17.

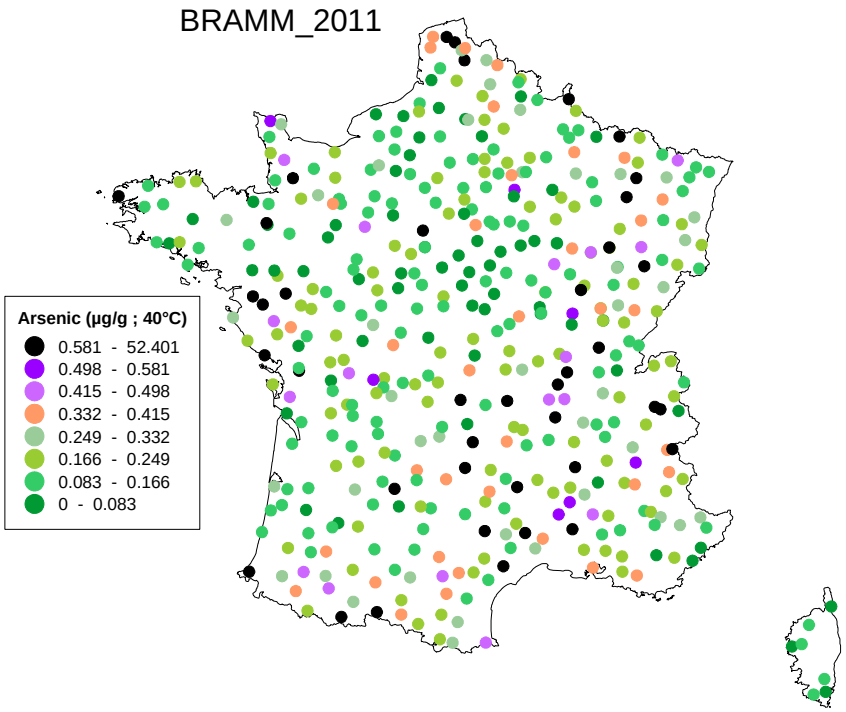


Figure 17 : Carte des teneurs en arsenic dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en arsenic pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 0,181 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre < 0,05 µg.g^{-1} et 52,4 µg.g^{-1}. La gamme des concentrations est très étendue, avec un ratio de 1 048 entre les deux valeurs extrêmes. La variabilité des teneurs est très importante (602 %) en raison d'une forte dispersion des données. Elle est la variabilité la plus forte de la campagne 2011 du dispositif BRAMM. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 0,575 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 40 sites (soit 8,9 % des sites de la campagne 2011).

L'arsenic se distingue également des autres métaux d'une part par le nombre important de valeurs atypiques extrêmes, le plus élevé de tous les métaux, et d'autre part par la très forte teneur atteinte par la valeur maximale. Alors que pour tous les autres métaux, la valeur maximale ne dépasse pas 28 fois la médiane (pour le plomb), pour l'arsenic, la valeur maximale est 289,5 fois plus élevée que la médiane.

La distribution spatiale des valeurs atypiques est hétérogène. Les valeurs atypiques extrêmes sont dispersées sur tout le territoire. Les sites présentant des valeurs atypiques sont principalement localisés le long d'un axe allant de la région Lorraine au Nord-Est à la région Midi-Pyrénées au Centre-Sud ; Les régions Auvergne, Rhône-Alpes et Languedoc-Roussillon présentant de nombreuses valeurs atypiques. Plus de 50 % des valeurs atypiques sont retrouvées dans ces régions. Les cartes de répartitions des teneurs en arsenic dans les mousses montrent également deux zones géographiques présentant des valeurs atypiques élevées (près de 18 % des valeurs atypiques enregistrées) situées dans l'Ouest (Pays-de-la-Loire), et dans le Nord (Nord-Pas-de-Calais).

Le ratio, entre les régions Nord-Pas-de-Calais (0,350 µg.g^{-1}) et Corse (0,093 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 3,8.

Tableau 11 : Statistiques élémentaires des concentrations en arsenic dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

As		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	0,092	0,116	0,192	0,308	0,477	58
Aquitaine	AQU	29	0,050	0,120	0,137	0,251	0,737	71
Auvergne	AUV	19	0,050	0,149	0,222	0,414	0,950	77
Basse Normandie	BNO	16	0,092	0,131	0,214	0,278	0,675	68
Bourgogne	BOU	32	0,050	0,084	0,153	0,308	1,270	109
Bretagne	BRE	19	0,050	0,085	0,134	0,168	1,060	122
Centre	CEN	30	0,050	0,057	0,094	0,170	1,050	126
Champagne Ardennes	CHA	26	0,060	0,115	0,171	0,270	0,802	79
Corse	COR	7	0,050	0,054	0,093	0,124	0,151	42
Franche Comté	FCO	18	0,097	0,148	0,237	0,308	0,739	60
Haute Normandie	HNE	13	0,050	0,071	0,109	0,157	0,260	51
Île de France	IDF	12	0,060	0,094	0,138	0,198	0,355	53
Limousin	LIM	9	0,088	0,151	0,196	0,275	0,318	36
Lorraine	LOR	18	0,067	0,153	0,184	0,378	1,560	105
Languedoc Roussillon	LRO	22	0,106	0,166	0,259	0,474	6,820	205
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,075	0,147	0,247	0,380	0,717	63
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	0,106	0,219	0,350	0,561	1,430	82
PACA	PCA	29	0,050	0,120	0,221	0,328	0,729	63
Poitou Charentes	PCH	24	0,050	0,099	0,165	0,242	2,070	148
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,050	0,082	0,226	0,416	52,400	388
Picardie	PIC	20	0,050	0,090	0,167	0,247	0,353	53
Rhône-Alpes	RAL	31	0,062	0,170	0,247	0,516	11,200	283
France		449	< 0,050	0,115	0,181	0,299	52,4	602

La distribution des valeurs de concentration en arsenic dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 18.

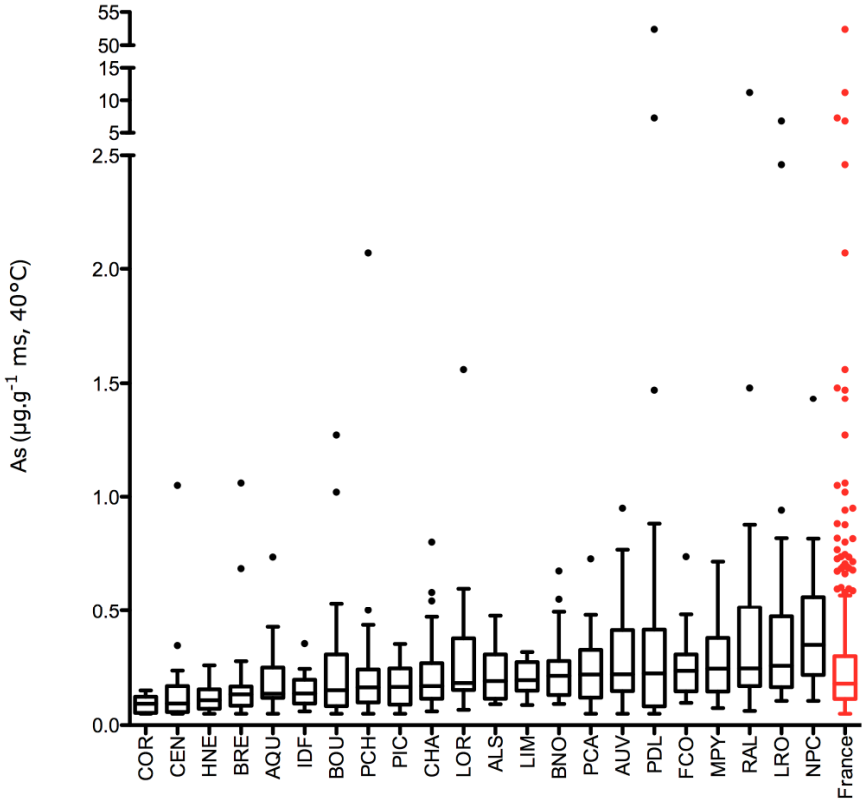


Figure 18 : Dispersion des valeurs de concentration en arsenic dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Les régions présentant les valeurs médianes les plus élevées sont : au Nord, la région Nord-Pas-de-Calais, et au Sud-Est : Rhône-Alpes, Languedoc-Roussillon. La distribution des valeurs atypiques présente une grande hétérogénéité. La figure 18 montre que les régions où les valeurs extrêmes atypiques atteignent les concentrations les plus élevées (plus de 20 fois la valeur médiane) sont : Pays-de-la-Loire (2 sites dont 1 présentant la valeur maximale de 52,4 µg.g^{-1}), Rhône-Alpes (1 sites), Languedoc Roussillon (1 site). Ces régions totalisent 4 valeurs atypiques extrêmes exceptionnellement élevées. Les autres valeurs extrêmes atypiques (concentrations comprises entre 3 fois et 20 fois la valeur médiane) sont réparties dans toutes les autres régions à l'exception de la Corse, et des régions Haute-Normandie, Île-de-France, Picardie, Alsace, et Limousin.

VI.3.3. Evolution temporelle des teneurs en arsenic

Les statistiques élémentaires des concentrations en arsenic dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Statistiques élémentaires des concentrations en arsenic dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	As			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs (< LD)	505 (2)		536	449 (26)
Minimum (µg.g^{-1})	0,05		0,070	< 0,05
Quartile 1 (µg.g^{-1})	0,20		0,223	0,115
Médiane (µg.g^{-1})	0,30		0,369	0,181
Quartile 3 (µg.g^{-1})	0,45		0,617	0,299
Maximum (µg.g^{-1})	7,50		13,500	52,4
CV %	133		152	602

La valeur médiane française, des teneurs en arsenic dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 0,181 µg.g^{-1} à 0,369 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de < 0,05 µg.g^{-1} à 52,4 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en arsenic dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 19.

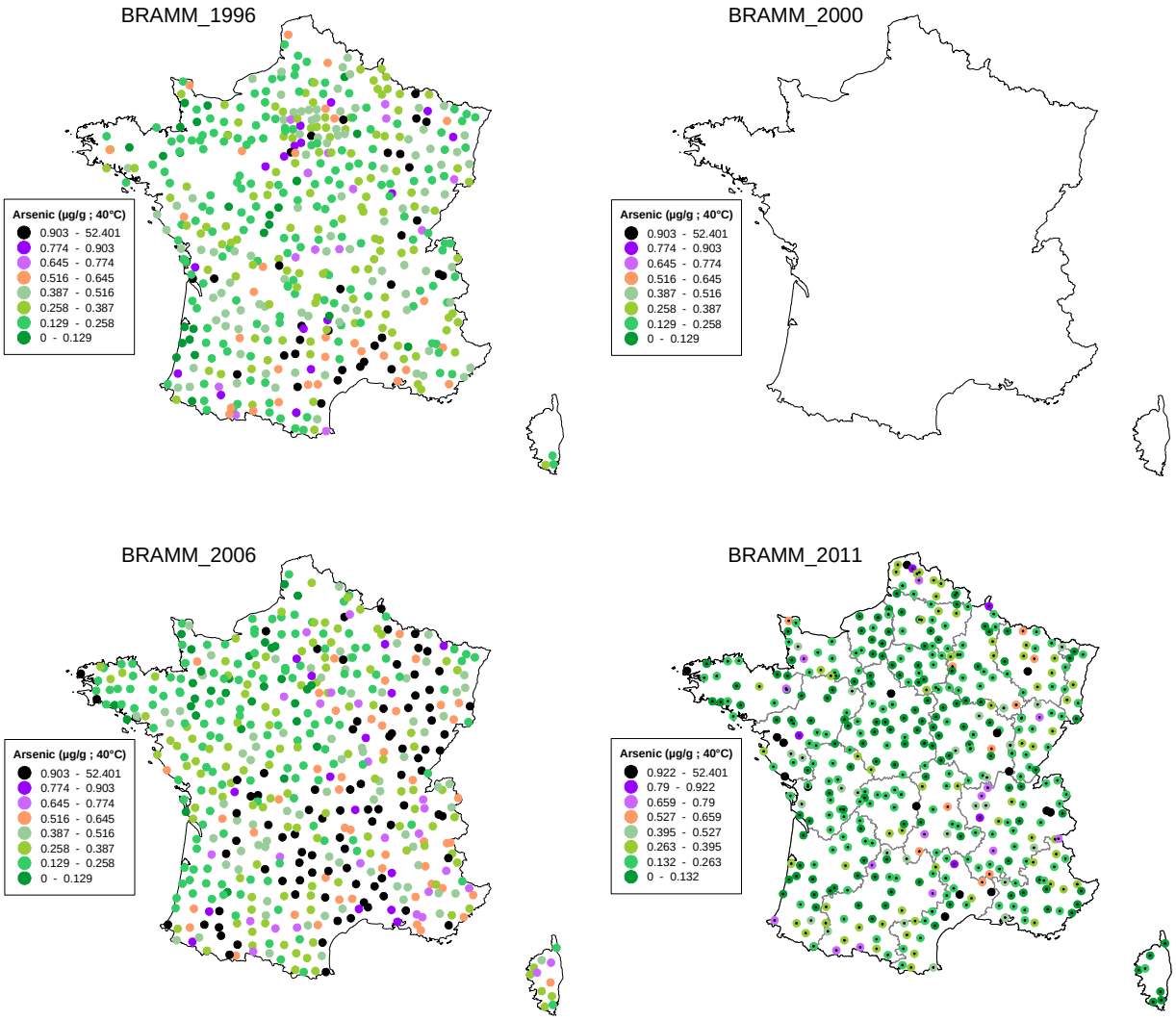


Figure 19 : Cartes des teneurs en arsenic dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Exception faite du pic transitoire observé dans les mousses en 2006, les valeurs de concentration dans les mousses affichent une tendance à la baisse entre 1996 et 2011, cohérente avec la diminution des émissions anthropiques enregistrées en France métropolitaine entre ces deux dates (CITEPA).
En 2011, des contaminations locales particulièrement élevées par rapport à l'ensemble des valeurs françaises et européennes (majoritairement localisées dans les régions Basse-Normandie, Pays-de-la-Loire, Aquitaine) nécessitent de plus amples approfondissements pour valider l'origine atmosphérique de ces contaminations.

VI.4. Cadmium

VI.4.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Présent dans la croute terrestre, les émissions de cadmium d'origine naturelle sont imputables à la à l'érosion éolienne et au ré-envol de poussières telluriques mais également par les éruptions volcaniques (CITEPA 2012). Certains sols peuvent localement présenter des concentrations élevées en cadmium et constituer une source d'émission naturelle importante de cadmium dans l'atmosphère. Les émissions atmosphériques naturelles de cadmium ne sont pas estimées pour le moment par le CITEPA par manque de connaissances ou par manque de bibliographies.

Les sources atmosphériques anthropiques : Les émissions anthropiques de cadmium proviennent essentiellement des secteurs d'activités suivants :

- industrie manufacturière (65 % des émissions totales en France métropolitaine) : dont les sous-secteurs de la métallurgie des métaux ferreux et non ferreux (dont certaines verreries) ; sous secteurs des minéraux non métalliques et des matériaux de construction ;
- transformation d'énergie (13,5 %) (combustion des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et de la biomasse ; usines d'incinération d'ordures ménagères avec récupération d'énergie (déchets hospitalier en particulier))
- transport routier (13,5 %) ;
- résidentiel/Tertiaire (8 % des émissions totales en France (CITEPA 2012).

Le secteur agricole avec l'épandage des boues d'épuration et l'utilisation d'engrais phosphatés et de pesticides, et le secteur des transports hors routier peuvent également être une source de contamination mais marginale (0,5 %).

VI.4.2. Distribution spatiale des teneurs en cadmium en 2011

Les valeurs de concentrations en cadmium mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 20.

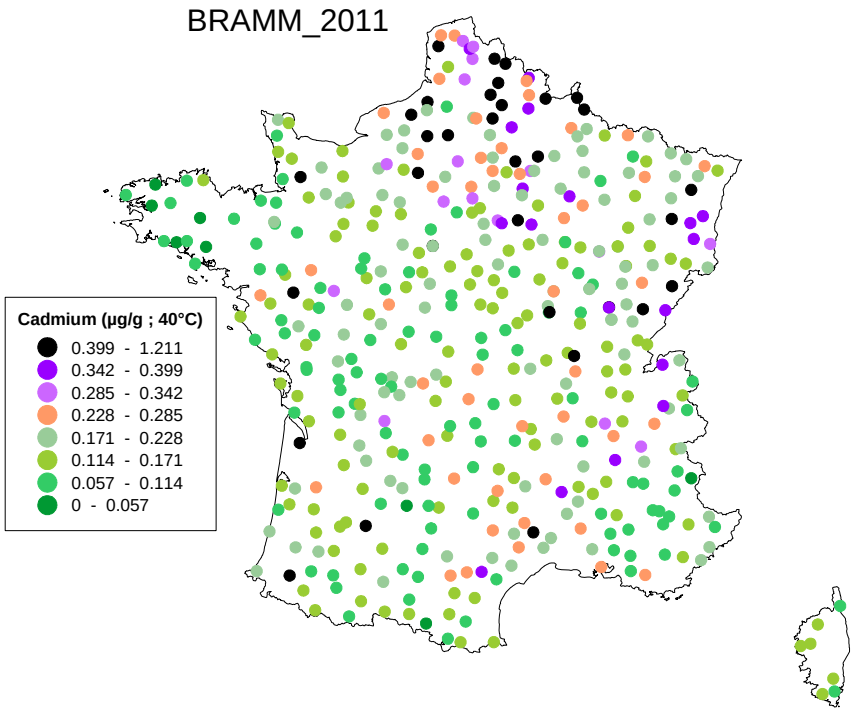


Figure 20 : Carte des teneurs en cadmium dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en cadmium pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 0,167 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 0,042 µg.g^{-1} et 1,21 µg.g^{-1}. La gamme des concentrations est étendue, avec un ratio de 28,8 entre les deux valeurs extrêmes. La variabilité des teneurs est très importante (68 %) en raison d'une forte dispersion des données. Le seuil d'atypicité haut

calculé pour la France est de 0,398 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 32 sites représentant 7,1 % des sites. Les valeurs atypiques sont majoritairement localisées dans les régions du Nord de la France (dont les régions Champagne-Ardenne, Haute-Normandie, Nord-Pas-de-Calais, Picardie).

Les concentrations en cadmium les plus élevées sont principalement localisées dans la partie Nord de la France, dans les régions Nord-Pas-de-Calais, Alsace, Picardie, Haute-Normandie, Île-de-France, Champagne-Ardenne. C'est au sein de ces mêmes régions que sont retrouvés plus de 50% des valeurs supérieures au seuil d'atypicité. La région Bourgogne a également de forts niveaux de contamination et présente présence de deux sites atypiques extrêmes (Figure 21)

Le ratio, entre les régions Nord-Pas-de-Calais (0,339 µg.g^{-1}) et Bretagne (0,079 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 4,3.

Tableau 13 : Statistiques élémentaires des concentrations en cadmium dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Cd		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	0,170	0,192	0,279	0,356	0,378	30
Aquitaine	AQU	29	0,063	0,123	0,167	0,204	0,761	79
Auvergne	AUV	19	0,087	0,106	0,140	0,218	0,269	39
Basse Normandie	BNO	16	0,069	0,131	0,154	0,197	0,561	61
Bourgogne	BOU	32	0,084	0,115	0,158	0,205	1,210	100
Bretagne	BRE	19	0,042	0,056	0,079	0,097	0,197	42
Centre	CEN	30	0,075	0,114	0,128	0,174	0,422	44
Champagne Ardennes	CHA	26	0,107	0,181	0,219	0,312	0,902	59
Corse	COR	7	0,061	0,102	0,157	0,167	0,170	30
Franche Comté	FCO	18	0,119	0,160	0,208	0,365	0,721	62
Haute Normandie	HNE	13	0,169	0,197	0,235	0,461	0,524	44
Île de France	IDF	12	0,109	0,164	0,225	0,282	0,299	28
Limousin	LIM	9	0,112	0,134	0,214	0,234	0,250	27
Lorraine	LOR	18	0,095	0,162	0,195	0,233	0,565	55
Languedoc Roussillon	LRO	22	0,072	0,129	0,176	0,229	0,432	44
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,045	0,083	0,116	0,191	0,412	56
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	0,154	0,275	0,339	0,490	0,814	44
PACA	PCA	29	0,057	0,093	0,108	0,174	0,252	39
Poitou Charentes	PCH	24	0,065	0,082	0,106	0,170	0,217	39
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,074	0,090	0,131	0,173	0,460	57
Picardie	PIC	20	0,112	0,223	0,269	0,423	0,847	54
Rhône-Alpes	RAL	31	0,085	0,129	0,192	0,261	0,363	41
France		449	0,042	0,113	0,167	0,227	1,21	68

La distribution des valeurs de concentration en cadmium dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 21.

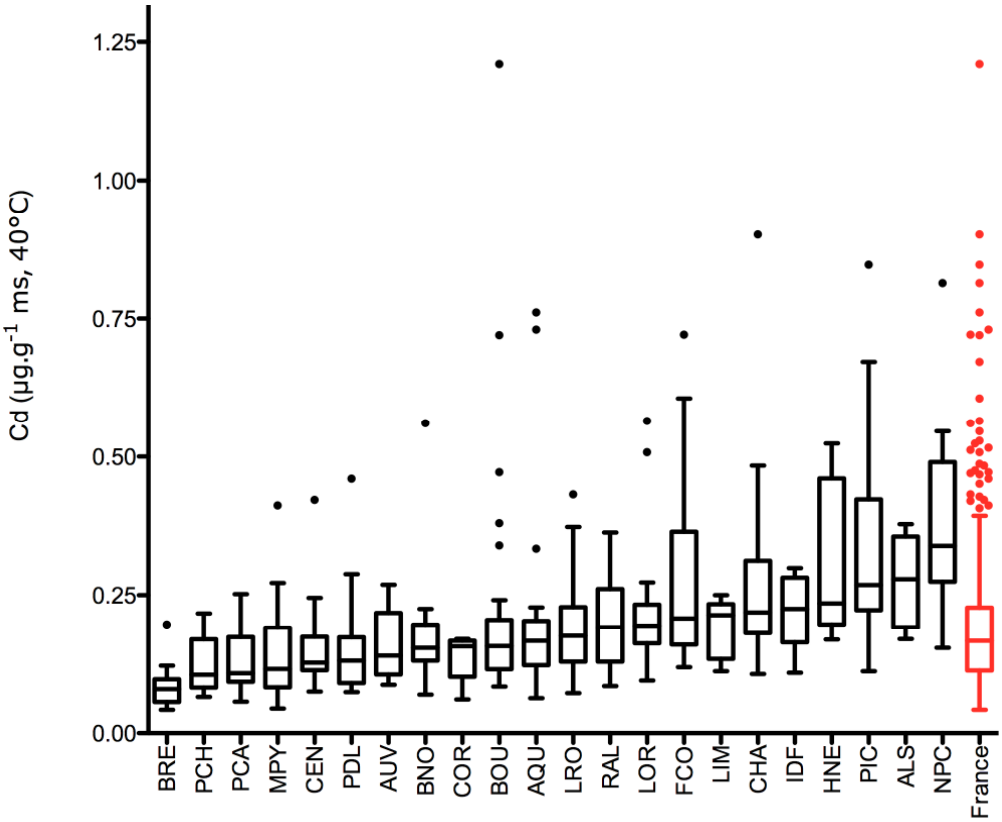


Figure 21 : Dispersion des valeurs de concentration en cadmium dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Les régions présentant les concentrations les plus élevées sont principalement localisées dans la partie Nord de la France, notamment dans les régions Nord-Pas-de-Calais, Alsace, Picardie, Haute-Normandie, Île-de-France, Champagne-Ardenne, où les activités métallurgiques sont importantes (Figure 22). La région Bourgogne montre également de forts niveaux de contamination malgré une médiane relativement peu élevée, due à des teneurs hétérogènes (présence de deux sites atypiques extrêmes). La région la plus contaminée est le Nord-Pas-de-Calais qui présente 4 sites à valeurs atypiques extrêmes. La valeur maximale est rencontrée en région Bourgogne (1,21 µg.g^{-1}).

VI.4.3. Evolution temporelle des teneurs en cadmium

Les statistiques élémentaires des concentrations en cadmium dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Statistiques élémentaires des concentrations en cadmium dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Cd			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs (< LD, LQ)	509 (18)	528	536 (13)	449
Minimum (µg.g^{-1})	< 0,03	0,04	< 0,025	0,042
Quartile 1 (µg.g^{-1})	0,14	0,15	0,073	0,113
Médiane (µg.g^{-1})	0,20	0,20	0,111	0,167
Quartile 3 (µg.g^{-1})	0,30	0,26	0,163	0,227
Maximum (µg.g^{-1})	1,40	1,36	0,825	1,21
CV %	66	52	71	68

La valeur médiane française, des teneurs en cadmium dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 0,111 µg.g^{-1} à 0,20 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de < 0,025 µg.g^{-1} à 1,40 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en cadmium dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 22.

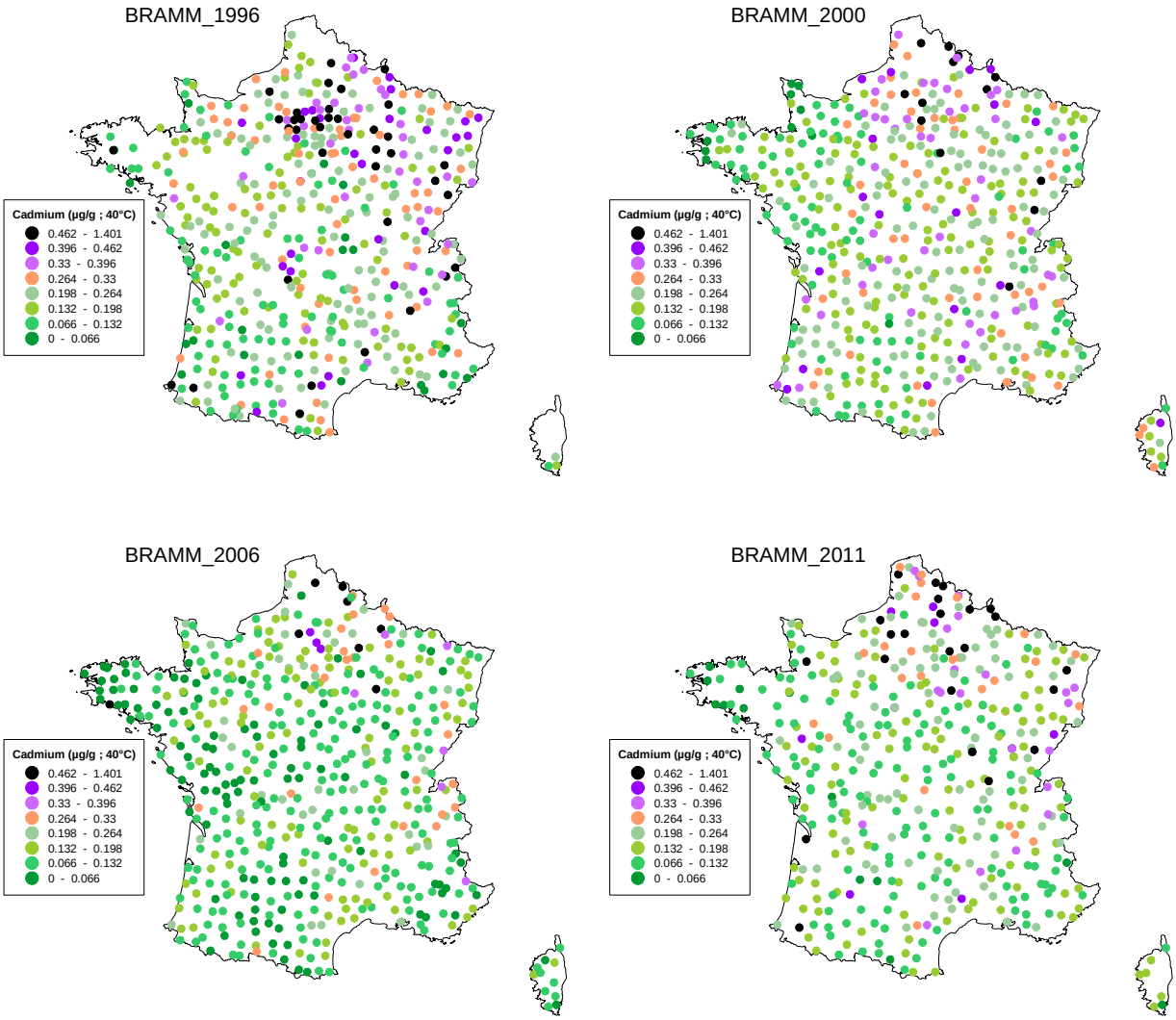


Figure 22 : Cartes des teneurs en cadmium dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en cadmium dans les mousses en France montrent globalement une baisse des contaminations sur l'ensemble du territoire entre 1996 et 2011, cohérente avec la diminution des émissions anthropiques enregistrées en France métropolitaine entre ces deux dates. Cependant, on observe une augmentation des contaminations sur l'ensemble du territoire par rapport à 2006 et plus localement dans certaines régions de l'Ouest, du Centre et du Sud-Est de la France.

VI.5. Chrome

VI.5.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : 7e élément le plus abondant sur terre, le chrome est un élément terrigène présent en petite quantité dans tous les types de roches et de sols (CITEPA 2012). Aussi, il est susceptible d'être entraîné dans l'atmosphère par érosion éolienne et par mise en suspension de poussières telluriques.

Les sources atmosphériques anthropiques : Selon le CITEPA (CITEPA 2012), en France, 53 % des émissions atmosphériques totales de chrome sont imputables à l'industrie manufacturière (métallurgie des métaux ferreux (aciéries électriques et fonderies de fonte) et des minéraux non ferreux (dont certaines verreries) et matériaux de construction. Les sources de chrome atmosphérique d'origine anthropique sont également la combustion d'énergie fossile, ou les tours de refroidissement. Ainsi, les secteurs Résidentiel/Tertiaire et le secteur de la transformation de l'énergie (combustion des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et de la biomasse ; usines d'incinération d'ordures ménagères avec récupération d'énergie (déchets hospitalier en particulier)) représentent respectivement 31 % et 13 % des émissions totales (CITEPA 2012). Le secteur des transports routiers représente quant à lui environ 3% des émissions. Les autres sous-secteurs du secteur des transport ainsi que le secteur agricole avec l'épandage des boues d'épuration et l'utilisation d'engrais phosphatés et de pesticides peut également être une source de contamination locale mais demeure marginal à l'échelle du territoire français (moins de 0,5 % chacun) (CITEPA 2012).

VI.5.2. Distribution spatiale des teneurs en chrome en 2011

Les valeurs de concentrations en chrome mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 23.

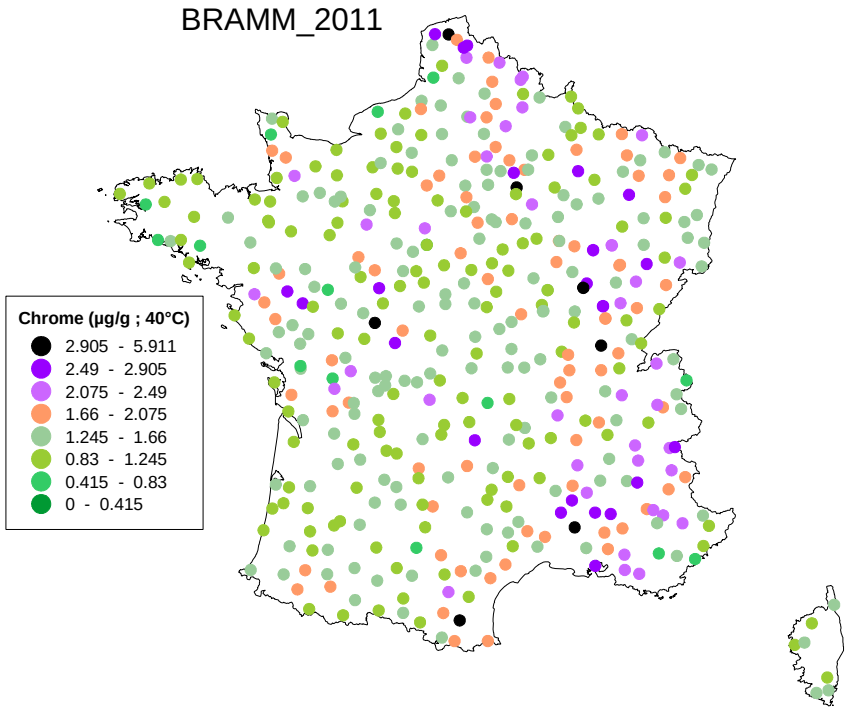


Figure 23 : Carte des teneurs en chrome dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en chrome pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 1,43 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 0,52 µg.g^{-1} et 5,91 µg.g^{-1}. La gamme des concentrations est restreinte, avec un ratio de 11,4 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par un coefficient de variation faible de 39 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 2,9 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est faible (8 sites) représentant seulement 1,8 % des sites.

Les concentrations les plus élevées sont pour l'essentiel localisées dans la partie Nord de la France (Nord-Pas-de-Calais, Picardie), dans le Nord-Est (Bourgogne et Franche-Comté) et dans la partie Sud-Est (Languedoc-Roussillon, PACA et Rhône-Alpes). C'est au sein de ces mêmes régions de la façade est de la France que sont retrouvés plus de 86 % des valeurs supérieures au seuil d'atypicité (Figure 23). La région Poitou-Charentes présente également une contamination plus élevée que les autres régions de façade Est de la France due à des valeurs de concentrations dans les mousses hétérogènes et à la présence du seul site à valeur atypique extrêmes de la partie Ouest du territoire). La région la plus contaminée est le Nord-Pas-de-Calais qui présente 1 site à valeurs atypiques extrêmes et la valeur maximale (5,91 µg/g).

Le ratio, entre les régions Nord-Pas-de-Calais (2,240 $\mu g.g^{-1}$) et Bretagne (0,960 $\mu g.g^{-1}$) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 2,3.

Tableau 15 : Statistiques élémentaires des concentrations en chrome dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Cr		Nb Valeurs	Minimum ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 1 ($\mu g.g^{-1}$)	Médiane ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 3 ($\mu g.g^{-1}$)	Maximum ($\mu g.g^{-1}$)	CV %
Alsace	ALS	8	1,25	1,38	1,45	1,62	1,98	15
Aquitaine	AQU	29	0,85	1,02	1,13	1,43	2,01	25
Auvergne	AUV	19	0,66	1,11	1,37	1,48	2,50	29
Basse Normandie	BNO	16	0,81	1,03	1,24	1,47	2,14	30
Bourgogne	BOU	32	0,90	1,18	1,48	1,79	4,73	52
Bretagne	BRE	19	0,80	0,87	0,96	1,14	1,34	17
Centre	CEN	30	0,80	1,06	1,32	1,50	2,58	33
Champagne Ardennes	CHA	26	0,94	1,19	1,47	2,12	4,07	42
Corse	COR	7	1,06	1,09	1,39	1,50	1,54	16
Franche Comté	FCO	18	1,06	1,27	1,88	2,32	2,77	31
Haute Normandie	HNE	13	0,71	1,13	1,22	1,44	1,87	23
Île de France	IDF	12	1,02	1,27	1,41	1,70	1,93	21
Limousin	LIM	9	0,91	0,99	1,25	1,28	1,38	15
Lorraine	LOR	18	1,00	1,17	1,41	1,76	2,79	29
Languedoc Roussillon	LRO	22	1,04	1,26	1,80	1,99	5,55	51
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,83	1,13	1,44	1,59	2,10	24
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	1,22	1,79	2,24	2,52	5,91	49
PACA	PCA	29	0,53	1,50	2,03	2,29	2,84	33
Poitou Charentes	PCH	24	0,52	1,20	1,41	1,77	3,28	37
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,81	1,21	1,44	1,82	2,62	31
Picardie	PIC	20	0,81	1,37	1,64	2,09	2,70	28
Rhône-Alpes	RAL	31	0,73	1,32	1,84	2,13	2,83	29
France		449	0,52	1,15	1,43	1,85	5,91	39

La distribution des valeurs de concentration en chrome dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 24.

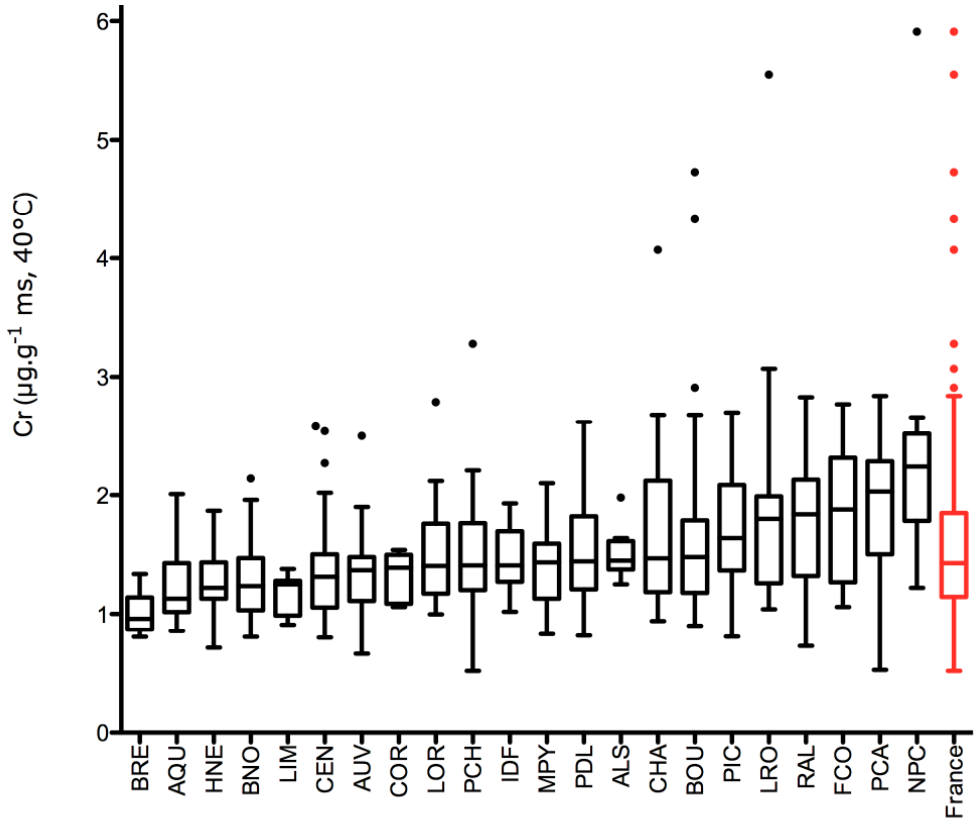


Figure 24 : Dispersion des valeurs de concentration en chrome dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Les concentrations les plus élevées en chrome sont localisées principalement dans la moitié Est de la France. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliciter cette répartition géographique :
(1) pour les régions du Sud de la France, tels que Rhône-Alpes, PACA, Languedoc-Roussillon, le chrome étant un élément terrigène (représente environ 0,03% en masse de la croûte terrestre), un apport par ré-envol des poussières telluriques ou induit par les retombées de poussières d'origine saharienne pourrait expliquer les fortes teneurs observées.
(2) pour les régions du Nord, associé à la part naturelle, la part anthropique induite par les émissions de l'industrie métallurgique, ainsi que l'industrie manufacturière, les chaudières et/ou incinérateurs de déchets pourrait expliquer les fortes teneurs observées.

VI.5.3. Evolution temporelle des teneurs en chrome

Les statistiques élémentaires des concentrations en chrome dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Statistiques élémentaires des concentrations en chrome dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Cr			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs	511	528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	0,70	0,16	0,19	0,52
Quartile 1 (µg.g^{-1})	2,10	1,02	1,24	1,15
Médiane (µg.g^{-1})	3,16	1,69	2,04	1,43
Quartile 3 (µg.g^{-1})	4,63	2,59	3,45	1,85
Maximum (µg.g^{-1})	32,40	15,45	22,49	5,91
CV %	85	82	82	39

La valeur médiane française, des teneurs en chrome dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 1,43 µg.g^{-1} à 3,16 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 0,16 µg.g^{-1} à 32,40 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en chrome dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 25.

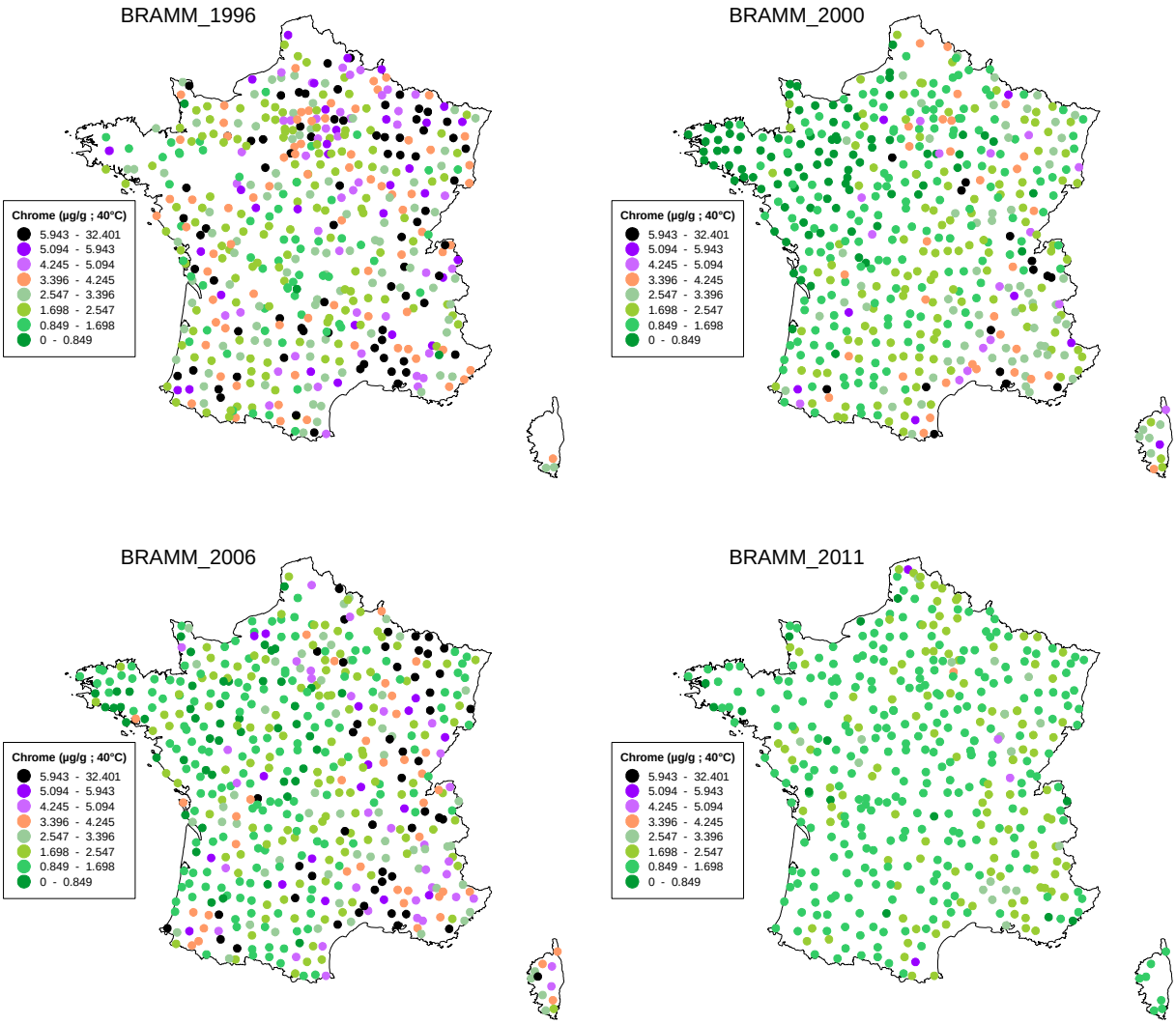


Figure 25 : Cartes des teneurs en chrome dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en chrome dans les mousses en France montrent une nette diminution des contaminations sur l'ensemble du territoire entre 1996 et 2011. Localement des contaminations en hausse (> 100% d'augmentation entre 1996 et 2011) sont observées de manière hétérogène sur le territoire français.

VI.6. Cuivre

VI.6.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Le cuivre est le 25ème élément le plus abondant de la croûte terrestre. La principale source naturelle d'émission de cuivre dans l'atmosphère est liée aux activités volcaniques, aux feux de forêts, aux aérosols marins (INERIS 2005) l'érosion éolienne et au ré-envol de poussières telluriques inhérents aux sols nus ou sur de plus longues distances aux apports induits par les retombées de poussières d'origine saharienne transportées.

Les sources atmosphériques anthropiques : La principale source d'émission atmosphérique de cuivre anthropique provient du secteur des transports (automobile et ferroviaire) et de la production d'énergie (dont les usines d'incinération des déchets). Du fait de l'augmentation du trafic, le sous-secteur des transports routiers représente à lui seul 67 % des émissions totales en France métropolitaine (usure des plaquettes de freins, consommation des huiles). 25 % des émissions anthropiques sont imputables aux autres modes de transport, dont majoritairement les transports ferroviaires (usure des caténaires) (CITEPA 2012). Les autres secteurs contribuent aux émissions anthropiques totales en France dans des proportions moindres (CITEPA 2012). Ainsi, l'industrie manufacturière ne représente que 5% des émissions sur le territoire français. Le secteur Résidentiel/Tertiaire et de la transformation d'énergie représente respectivement environ 2 % et 1% des émissions. Le secteur de l'agriculture du fait de l'emploi d'engrais et pesticides dont les antifungiques (utilisé en particulier dans le traitement des vignes) et algicides est également une source d'émission de cuivre en France mais contribue seulement d'environ 0,05 % aux émissions françaises (CITEPA 2012).

VI.6.2. Distribution spatiale des teneurs en cuivre en 2011

Les valeurs de concentrations en cuivre mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 26.

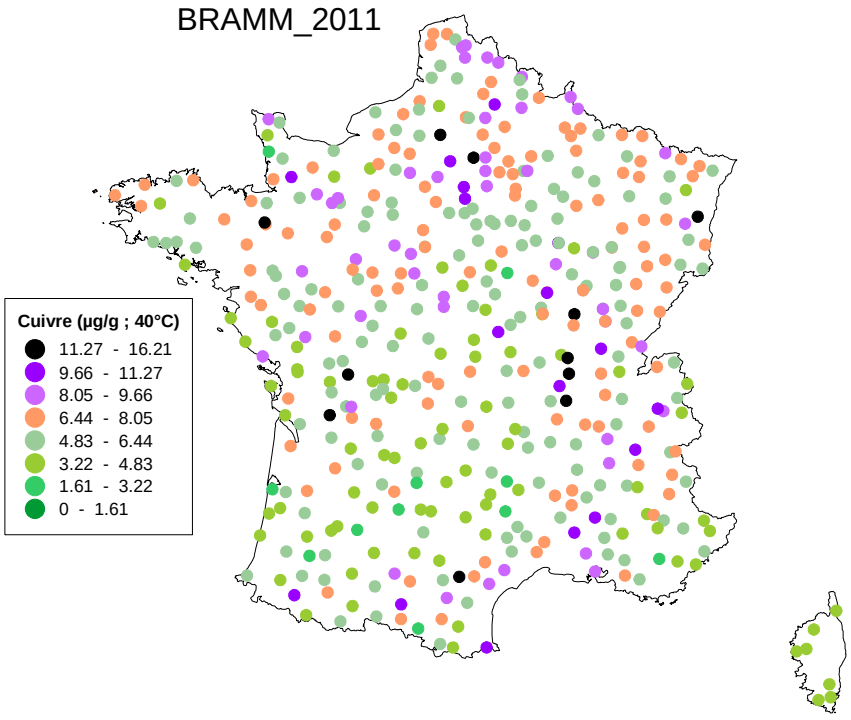


Figure 26 : Carte des teneurs en cuivre dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en cuivre pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 6,07 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 2,24 µg.g^{-1} et 16,2 µg.g^{-1}. La gamme des concentrations est restreinte, avec un ratio de 7,2 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par un coefficient de variation faible de 32 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 11,28 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est

de 11 sites représentant seulement 2,5 % des sites. La variabilité des teneurs et le nombre de valeurs atypiques sont faibles.

La Figure 26 montre une relative uniformité de la répartition de ce métal sur le territoire. Toutefois une contamination un peu supérieure aux valeurs nationales est observée pour les régions : Alsace, Île-de-France, Nord-Pas-de-Calais, Picardie, Rhône-Alpes et Franche-Comté. Les 8 sites à valeur atypique sont localisés dans les régions suivantes : Alsace (1 site), Bourgogne (2 sites), Bretagne (1 site), Poitou-Charentes (1 site), Picardie (2 sites) et Rhône-Alpes (2 sites). La distribution spatiale des valeurs atypiques est homogène. Ces valeurs ne sont pas localisées dans une zone géographique précise.

Le ratio, entre les régions Île-de-France (8,04 $\mu g.g^{-1}$) et Corse (4,0 $\mu g.g^{-1}$) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 2,0.

Tableau 17 : Statistiques élémentaires des concentrations en cuivre dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Cu		Nb Valeurs	Minimum ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 1 ($\mu g.g^{-1}$)	Médiane ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 3 ($\mu g.g^{-1}$)	Maximum ($\mu g.g^{-1}$)	CV %
Alsace	ALS	8	5,45	5,65	7,13	8,40	14,00	36
Aquitaine	AQU	29	2,40	3,69	4,52	6,05	9,92	33
Auvergne	AUV	19	3,28	4,30	5,18	6,13	7,15	22
Basse Normandie	BNO	16	2,76	5,01	6,15	8,02	10,30	30
Bourgogne	BOU	32	3,21	5,10	6,15	7,55	13,90	37
Bretagne	BRE	19	4,07	5,30	6,48	7,15	14,10	32
Centre	CEN	30	3,48	5,05	6,01	7,55	9,43	26
Champagne Ardennes	CHA	26	5,09	5,47	6,56	7,08	11,00	22
Corse	COR	7	3,78	3,88	4,00	4,79	4,80	10
Franche Comté	FCO	18	4,95	5,77	6,95	7,72	9,03	18
Haute Normandie	HNE	13	4,71	6,30	6,44	6,88	8,65	13
Île de France	IDF	12	5,12	5,81	8,05	10,04	10,60	25
Limousin	LIM	9	4,33	4,36	4,67	6,41	7,75	23
Lorraine	LOR	18	4,74	5,25	6,54	7,45	9,49	19
Languedoc Roussillon	LRO	22	2,79	4,91	6,08	7,88	10,20	32
Midi-Pyrénées	MPY	30	2,24	3,68	4,86	6,84	12,60	43
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	5,16	6,56	7,79	8,50	9,36	17
PACA	PCA	29	3,04	4,40	5,41	6,75	10,30	30
Poitou Charentes	PCH	24	3,79	4,50	5,27	6,66	16,20	46
Pays-De-La-Loire	PDL	24	3,42	5,43	6,38	7,88	9,29	24
Picardie	PIC	20	4,66	5,85	7,64	8,30	12,30	26
Rhône-Alpes	RAL	31	3,90	5,89	6,83	8,14	12,30	29
France		449	2,24	4,98	6,07	7,5	16,2	32

La distribution des valeurs de concentration en cuivre dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 27.

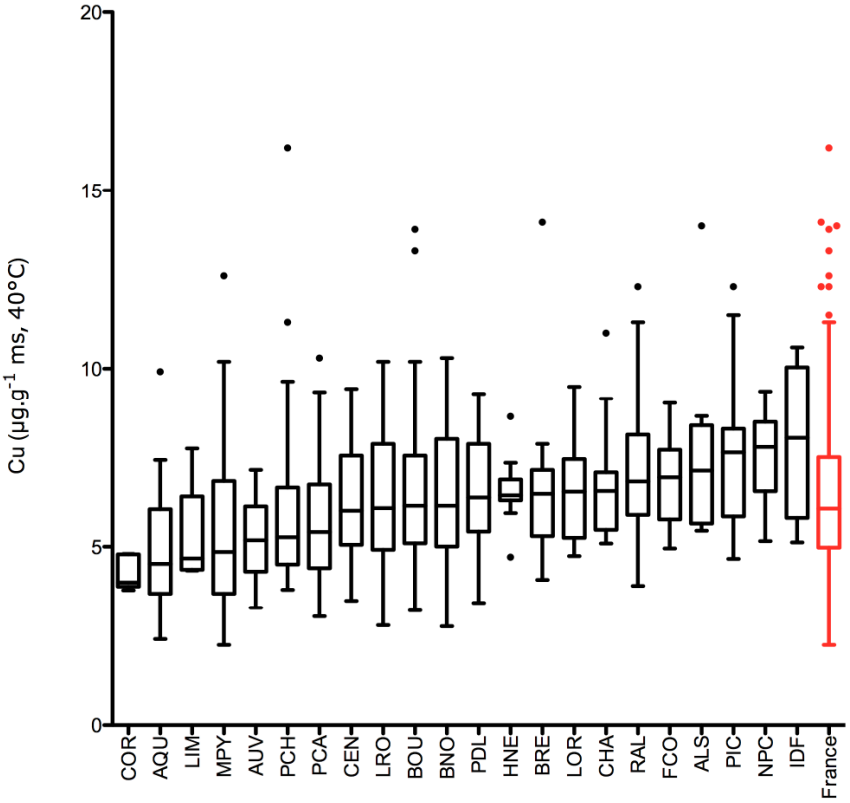


Figure 27 : Dispersion des valeurs de concentration en cuivre dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

VI.6.3. Evolution temporelle des teneurs en cuivre

Les statistiques élémentaires des concentrations en cuivre dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 18.

Tableau 18 : Statistiques élémentaires des concentrations en cuivre dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Cu			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs (< LD)	510 (3)	528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	< 0,30	2,2	2,23	2,24
Quartile 1 (µg.g^{-1})	4,02	5,2	4,72	4,98
Médiane (µg.g^{-1})	5,30	6,4	5,77	6,07
Quartile 3 (µg.g^{-1})	7,22	8,2	7,28	7,5
Maximum (µg.g^{-1})	33,10	28,4	14,15	16,2
CV %	51	46	33	32

La valeur médiane française, des teneurs en cuivre dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 5,3 µg.g^{-1} à 6,4 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de < 0,30 µg.g^{-1} à 33,10 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en cuivre dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 28.

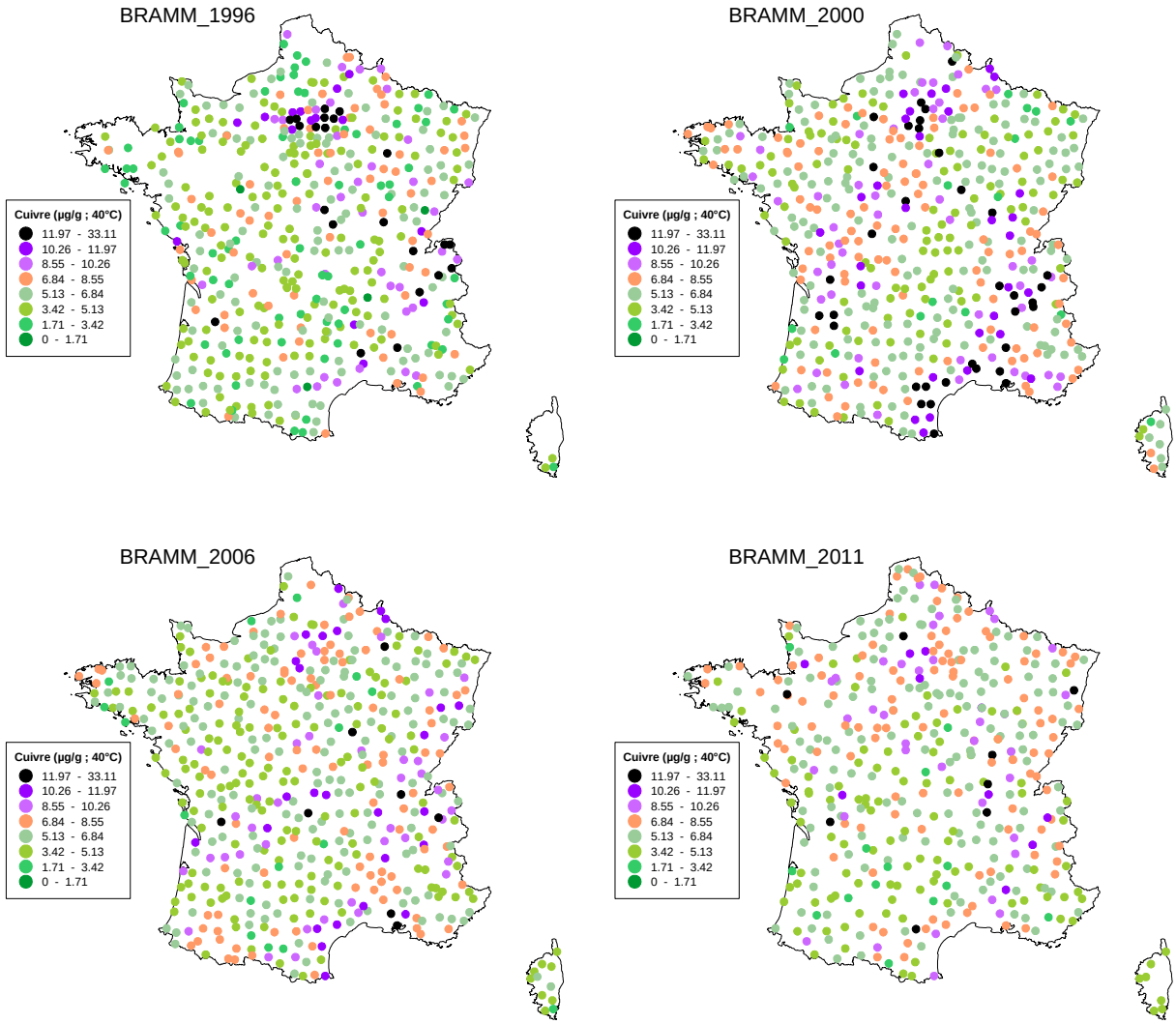


Figure 28 : Cartes des teneurs en cuivre dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en cuivre mesurées dans les mousses fluctuent légèrement depuis 1996 mais présentent des variations de la médiane nationale relativement peu marquées entre les différentes campagnes. Les concentrations montrent globalement une légère augmentation des contaminations sur l'ensemble du territoire entre les campagnes 1996 et 2011. Cette augmentation de la valeur médiane française est associée à une augmentation des valeurs minimales.

VI.7. Fer

VI.7.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : L'émission naturelle de fer est liée localement à l'érosion éolienne et au ré-envol de poussières telluriques inhérents aux sols nus ou sur de plus longues distances aux apports induits par les retombées de poussières d'origine saharienne transportées.

Les sources atmosphériques anthropiques : Le fer est extrait et utilisé par l'homme depuis plus de 4 000 ans (l'âge de fer). Constituant majeur de la fonte, du fer forgé et de l'acier, il rentre dans la composition de nombreux matériaux de construction et de produits manufacturés (objets utilitaires, automobiles, etc.). Les activités humaines qui mobilisent le fer sont principalement la sidérurgie, l'aciérie et la fonderie. Les activités minières, les décharges et les déchetteries mobilisent également des ions ferreux quand les conditions aérobies et acides prédominent. Les drainages acides miniers contiennent typiquement de fortes concentrations en fer dissout.

VI.7.2. Distribution spatiale des teneurs en aluminium en 2011

Les valeurs de concentrations en fer mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 29.

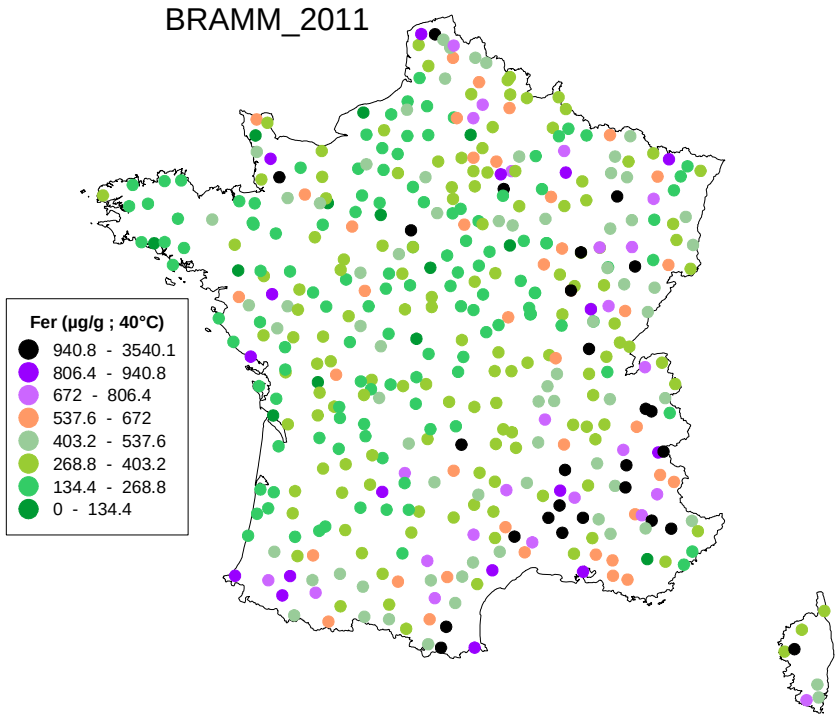


Figure 29 : Carte des teneurs en fer dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en fer pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 344 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 86 µg.g^{-1} et 3540 µg.g^{-1} (Tableau 19). La gamme des concentrations est étendue, avec un ratio de 41,2 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 73 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 939 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 26 (soit 5,8 %).

La Figure 29 montre une hétérogénéité des teneurs sur le territoire principalement entre le nord-ouest et sud-est avec des valeurs de concentrations en fer dans les mousses plus fortes dans le quart Sud-Est (Corse, Rhône-Alpes, Languedoc-Roussillon, PACA).
La distribution spatiale des valeurs atypiques est hétérogène. Ces valeurs sont pour l'essentiel localisées dans deux zones géographiques : régions de l'Est (Bourgogne, Champagne-Ardenne, Franche-Comté, Rhône-Alpes) et du sud (Languedoc-Roussillon, PACA). La région Nord-Pas-de-Calais présente une seule

valeur atypique extrême, mais qui est la valeur la plus forte enregistrée lors de la campagne 2011 (3 540 µg.g^{-1}). La façade Ouest comprenant la Bretagne, la région Centre et la Haute-Normandie, les Pays-de-la-Loire, présente des teneurs en fer plus faibles. Cette distribution spatiale des valeurs atypiques est similaire à la distribution de l'aluminium.

Le ratio, entre les régions Languedoc-Roussillon (651 µg.g^{-1}) et Bretagne (214 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 3.

Tableau 19 : Statistiques élémentaires des concentrations en fer dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Fe		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	223	271	305	488	834	51
Aquitaine	AQU	29	144	196	280	380	931	68
Auvergne	AUV	19	171	281	322	399	1050	50
Basse Normandie	BNO	16	117	197	302	529	988	64
Bourgogne	BOU	32	129	210	282	517	2860	114
Bretagne	BRE	19	124	174	214	260	428	33
Centre	CEN	30	91	194	224	381	963	59
Champagne Ardennes	CHA	26	174	246	375	609	1350	63
Corse	COR	7	286	320	455	729	1050	51
Franche Comté	FCO	18	198	331	468	673	1170	48
Haute Normandie	HNE	13	91	215	228	337	438	36
Île de France	IDF	12	145	223	341	414	547	37
Limousin	LIM	9	196	224	282	403	474	31
Lorraine	LOR	18	209	277	451	532	1030	45
Languedoc Roussillon	LRO	22	329	444	651	934	1790	54
Midi-Pyrénées	MPY	30	176	314	373	570	832	41
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	281	371	432	723	3540	117
PACA	PCA	29	86	388	575	800	1082	46
Poitou Charentes	PCH	24	114	210	267	331	587	40
Pays-De-La-Loire	PDL	24	133	197	289	461	939	61
Picardie	PIC	20	116	259	334	616	822	51
Rhône-Alpes	RAL	31	148	382	478	728	1600	57
France		449	86	241	344	520	3540	73

La distribution des valeurs de concentration en fer dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 30.

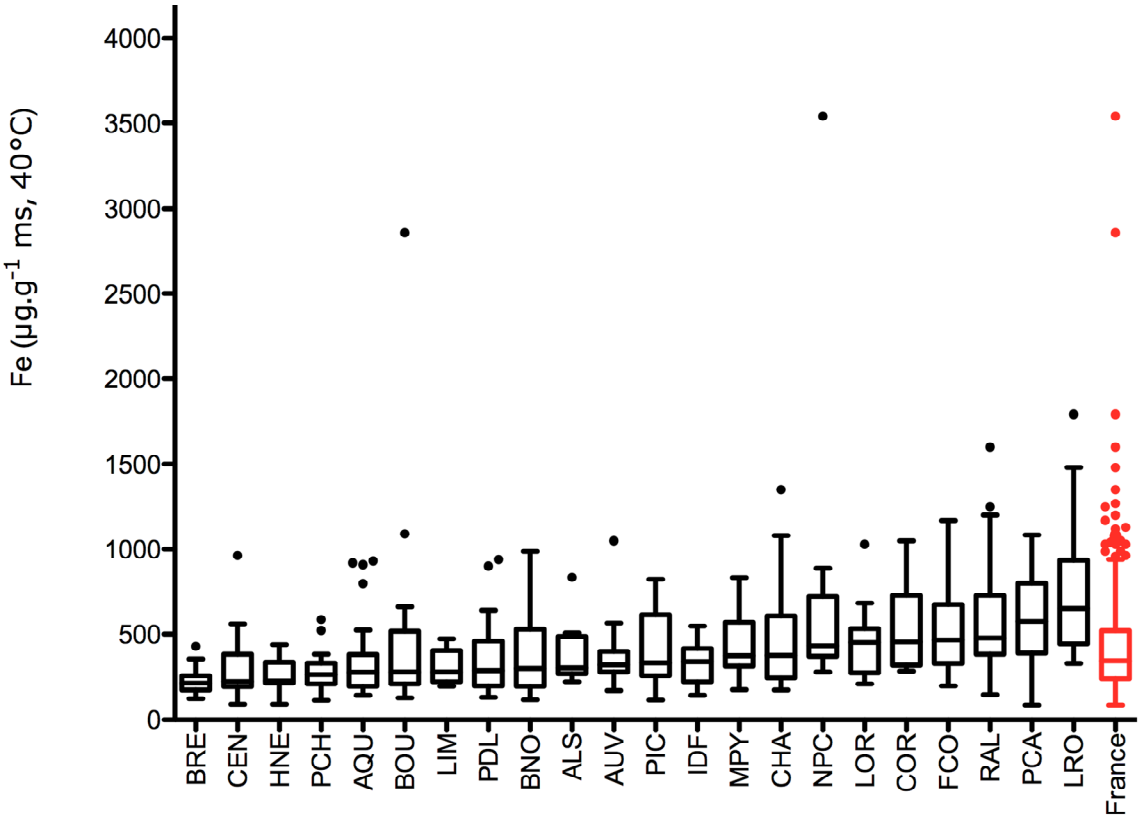


Figure 30 : Dispersion des valeurs de concentration en fer dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Les régions Franche-Comté, Lorraine, Nord-Pas-de-Calais au nord, et les régions Corse, Languedoc-Roussillon, PACA et Rhône-Alpes au sud apparaissent comme fortement contaminée, et montrent une similarité entre la répartition des teneurs pour les éléments Fer et Aluminium. La valeur maximale (3 540 µg.g^{-1}) est localisée dans la région Nord-Pas-de-Calais. Une contamination par les particules du sol (ré-envol de poussières, évènements sahariens) peut être à l'origine des fortes teneurs observées dans le Sud-Est. Une origine anthropique locale due aux activités métallurgiques et minières est probable dans les régions au Nord.

VI.7.3. Evolution temporelle des teneurs en fer

Les statistiques élémentaires des concentrations en fer dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Statistiques élémentaires des concentrations en fer dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Fe			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs	511	527	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	167	123	144	86
Quartile 1 (µg.g^{-1})	372	415	436	241
Médiane (µg.g^{-1})	549	654	713	344
Quartile 3 (µg.g^{-1})	871	1029	1472	520
Maximum (µg.g^{-1})	5900	7919	9320	3540
CV %	86	82	97	73

La valeur médiane française, des teneurs en fer dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 344 µg.g^{-1} à 713 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 86 µg.g^{-1} à 9 320 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en fer dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 31.

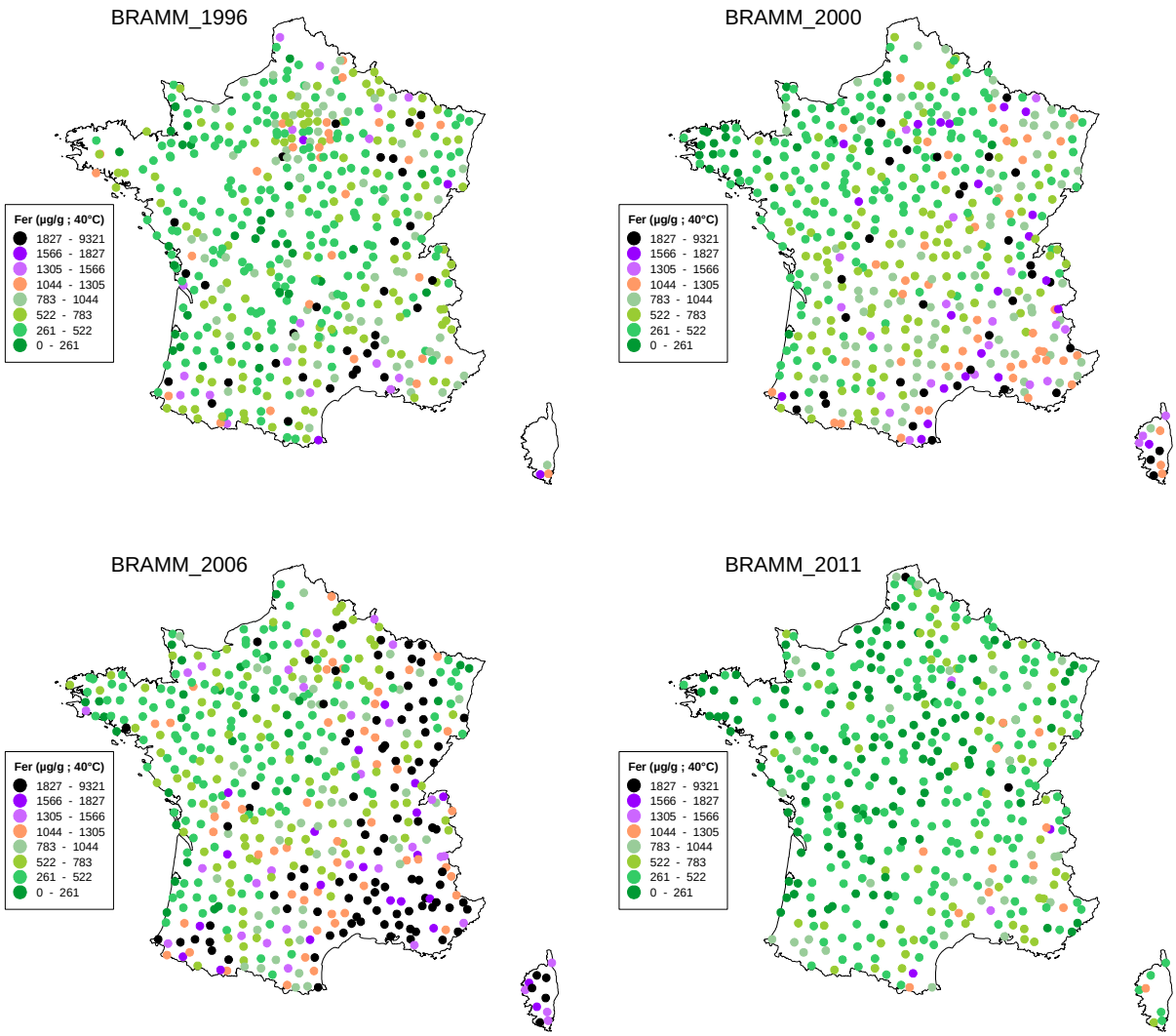


Figure 31 : Cartes des teneurs en fer dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

VI.8. Mercure

VI.8.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Les émissions de mercure dans l'atmosphère ont une origine naturelle de par l'activité volcanique et l'érosion éolienne et au ré-envol de poussières telluriques inhérents aux sols nus. Le Mercure possède également une source marine. Cet élément est susceptible d'être transporté sur de longues distances en raison de sa volatilité.

Les sources atmosphériques anthropiques : Le mercure est utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires comme biocide (fungicide et antiseptique), cette utilisation étant actuellement presque totalement absente dans les pays occidentaux. Le mercure entre également dans la fabrication de batteries et d'amalgames dentaires Selon le CITEPA (CITEPA 2012), tous les secteurs contribuent aux émissions de Mercure dans des proportions variables mais deux secteurs contribuent majoritairement à ces émissions :

- le secteur de l'industrie manufacturière (72 % des émissions totales en France métropolitaine dont 30 % émis par le sous-secteur de la chimie (dont 54 % par la production de chlore), 23 % par le sous-secteur de la métallurgie des métaux ferreux (induits en particulier par les procédés d'agglomération de minerai), 20 % par le sous-secteur des minéraux non métalliques (industrie utilisant divers procédés d'extraction et de purification du mercure (mais également du cuivre et du plomb)) et des matériaux de construction (cimenterie) et l'incinération des déchets). Les cimenteries représentent 43 % des émissions du sous-secteur des minéraux non métalliques et des matériaux de construction (CITEPA 2012). Le sous-secteur du traitement des déchets représente 2% des émissions du secteur.
- le secteur de la production d'énergie contribue également de manière prépondérante aux émissions dans l'air de mercure avec 23 % des émissions anthropiques en France.

Le secteur résidentiel/tertiaire et le secteur de l'agriculture/sylviculture représente respectivement 5 % et 0,1 % des émissions anthropiques en France métropolitaine (CITEPA 2012).

VI.8.2. Distribution spatiale des teneurs en mercure en 2011

Les valeurs de concentrations en mercure mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 32.

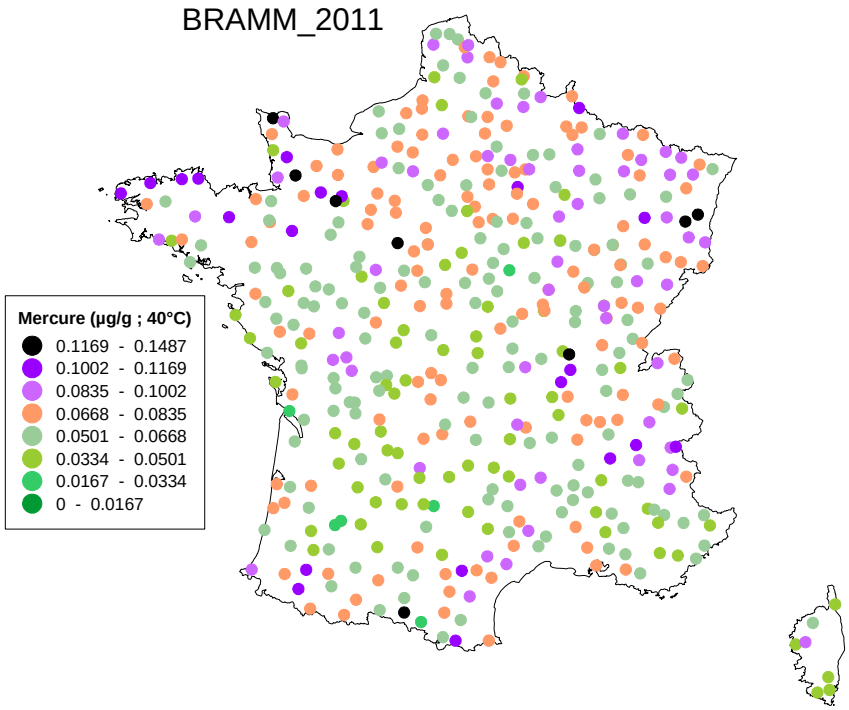


Figure 32 : Carte des teneurs en mercure dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en mercure pour les 449 échantillons de mousses collectées lors de la campagne 2011 est de 0,0663 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 0,025 µg.g^{-1} et

0,1486 µg.g^{-1} (Tableau 18). La gamme des concentrations est restreinte, avec un ratio de 5,9 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 29 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 0,1167 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 8 sites (soit 1,8 %).

La Figure 32 montre une répartition relativement homogène des concentrations en mercure sur l'ensemble du territoire, avec toutefois des zones plus particulièrement contaminées au Nord et notamment en région Bretagne et Basse-Normandie (sur la façade atlantique), Champagne-Ardenne, Lorraine et Alsace (pour le Nord-Est).
Les valeurs atypiques sont pour l'essentiel localisées dans la moitié Nord de la France avec, 3 sites au Nord-Ouest, en bordure du littoral de l'Atlantique (Pays-de-la-Loire), de la Manche (Basse-Normandie) ; et 4 sites dans le quart Nord-Est (Alsace, Bourgogne, Centre). Un site présente également une valeur de concentration élevée dans la moitié Sud du territoire, en région Midi-Pyrénées.

Le ratio, entre les régions Alsace (0,0891 µg.g^{-1}) et Corse (0,0455 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 2.

Tableau 21 : Statistiques élémentaires des concentrations en mercure dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Hg		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	0,0554	0,0735	0,0891	0,1181	0,1439	31
Aquitaine	AQU	29	0,0330	0,0432	0,0573	0,0772	0,1100	34
Auvergne	AUV	19	0,0430	0,0454	0,0547	0,0644	0,0940	26
Basse Normandie	BNO	16	0,0416	0,0726	0,0804	0,1083	0,1486	34
Bourgogne	BOU	32	0,0309	0,0578	0,0640	0,0756	0,1247	26
Bretagne	BRE	19	0,0499	0,0652	0,0771	0,1058	0,1162	26
Centre	CEN	30	0,0388	0,0495	0,0609	0,0732	0,1464	31
Champagne Ardennes	CHA	26	0,0486	0,0615	0,0763	0,0901	0,1153	23
Corse	COR	7	0,0410	0,0434	0,0455	0,0593	0,0852	30
Franche Comté	FCO	18	0,0496	0,0614	0,0735	0,0801	0,0938	18
Haute Normandie	HNE	13	0,0599	0,0643	0,0715	0,0772	0,0961	15
Île de France	IDF	12	0,0439	0,0606	0,0725	0,0767	0,0815	16
Limousin	LIM	9	0,0435	0,0492	0,0738	0,0801	0,0831	24
Lorraine	LOR	18	0,0541	0,0633	0,0806	0,0888	0,1056	20
Languedoc Roussillon	LRO	22	0,0442	0,0616	0,0736	0,0836	0,1043	20
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,0250	0,0440	0,0598	0,0685	0,1346	37
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	0,0476	0,0624	0,0724	0,0847	0,1000	21
PACA	PCA	29	0,0413	0,0477	0,0610	0,0678	0,1056	27
Poitou Charentes	PCH	24	0,0321	0,0514	0,0603	0,0750	0,0961	26
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,0405	0,0532	0,0575	0,0650	0,1281	28
Picardie	PIC	20	0,0488	0,0610	0,0738	0,0844	0,0962	20
Rhône-Alpes	RAL	31	0,0390	0,0590	0,0672	0,0879	0,1153	29
France		449	0,0250	0,0552	0,0663	0,0798	0,1486	29

La distribution des valeurs de concentration en mercure dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 38.

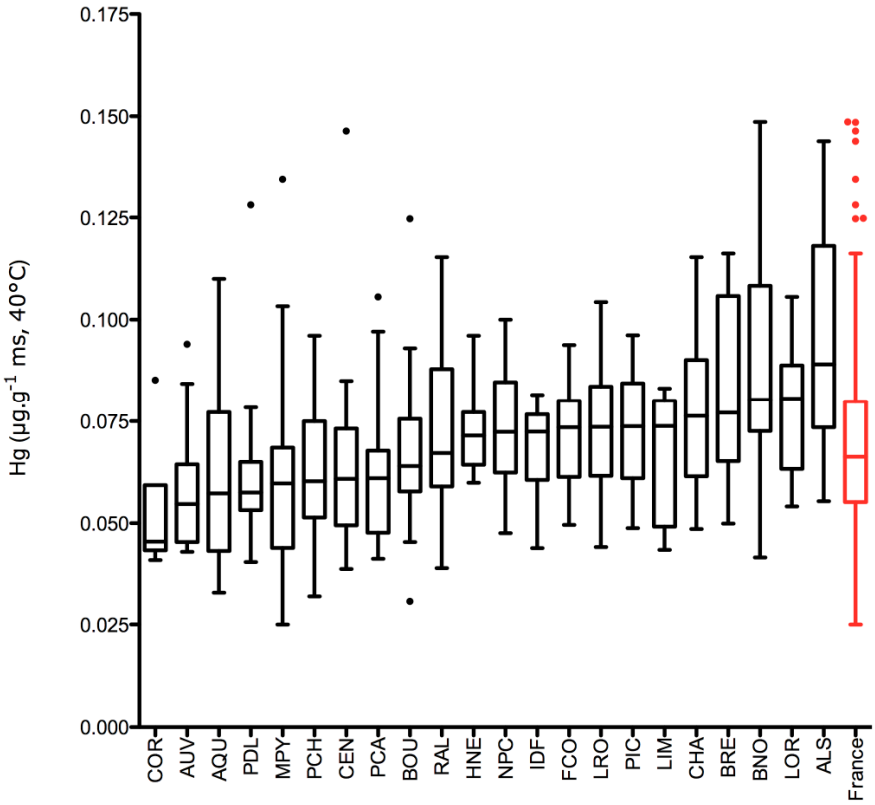


Figure 33 : Dispersion des valeurs de concentration en mercure dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

La figure 33 montre une répartition homogène des concentrations. Les régions qui apparaissent globalement les plus contaminées sont par ordre croissant les régions Champagne-Ardenne, Bretagne, Basse-Normandie, Lorraine, et Alsace.

VI.8.3. Evolution temporelle des teneurs en mercure

Les statistiques élémentaires des concentrations en mercure dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 22.

Tableau 22 : Statistiques élémentaires des concentrations en mercure dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Hg			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs		528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})		0,028	0,041	0,025
Quartile 1 (µg.g^{-1})		0,057	0,067	0,0552
Médiane (µg.g^{-1})		0,070	0,084	0,0663
Quartile 3 (µg.g^{-1})		0,087	0,104	0,0798
Maximum (µg.g^{-1})		0,207	0,219	0,1486
CV %		37	32	29

La valeur médiane française, des teneurs en mercure dans les mousses, fluctue sur la période 2000 - 2011, de 0,0663 µg.g^{-1} à 0,084 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 0,025 µg.g^{-1} à 0,219 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en mercure dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 33.

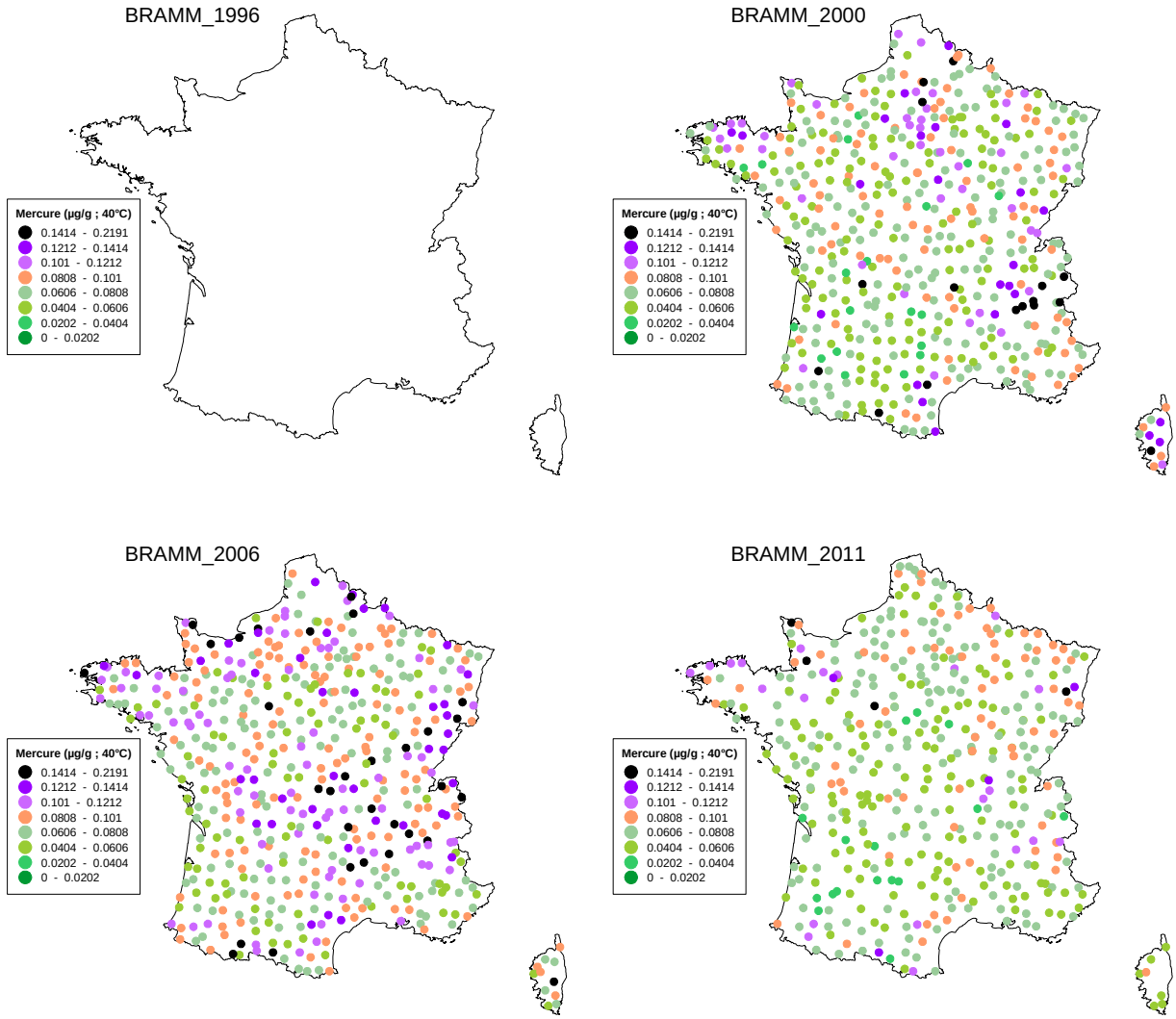


Figure 33 : Cartes des teneurs en mercure dans les échantillons de mousses collectés au cours des 3 dernières campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en mercure mesurées dans les mousses présentent des variations de la médiane nationale relativement peu marquées entre les différentes campagnes. Les concentrations montrent globalement une légère diminution des contaminations sur l'ensemble du territoire entre les campagnes 2000 et 2011. Cette diminution de la valeur médiane française est associée à une diminution des valeurs extrêmes.

VI.9. Azote

VI.9.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Les sources principales d'émission naturelles d'oxydes d'azote dans l'atmosphère sont les volcans, des orages et des feux de forêts.

Les sources atmosphériques anthropiques : Les oxydes d'azote ont essentiellement pour origine :

- le secteur des transports routiers qui représente 55 % des émissions anthropiques totales du fait de l'utilisation de combustibles fossiles (majoritairement induit par les poids lourds diesel et les véhicules particuliers diesel catalysés),
- l'industrie manufacturière et procédés industriels qui représente 14 % des émissions (production d'acide nitrique, fabrication d'engrais, traitement de surfaces, etc.),
- le secteur de la production d'énergie et le secteur résidentiel / tertiaire respectivement 10 % et 8 % des émissions totales, sont également deux sources importantes d'émissions anthropique d'azote (CITEPA 2012).
- l'agriculture/sylviculture qui représente 9 % des émissions en 2010 (combustion de produits pétroliers et de biomasse).

La principale source d'émission d'ammoniac dans l'atmosphère en France est le secteur de l'agriculture/sylviculture qui représente à lui seul 97% des émissions en France métropolitaine en 2010.

VI.9.2. Distribution spatiale des teneurs en azote en 2011

Les valeurs de concentrations en azote mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 34.

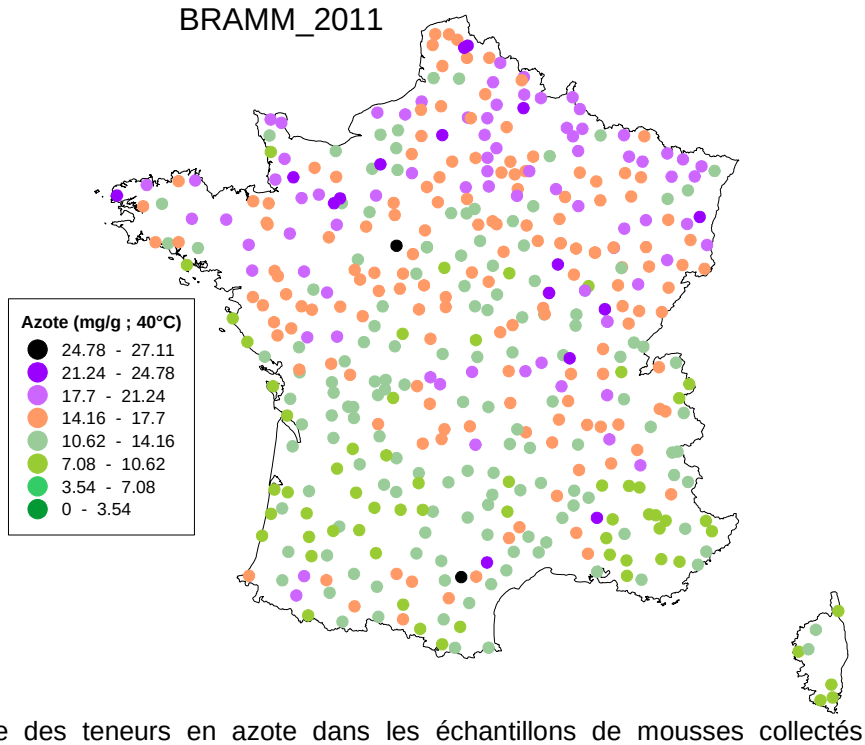


Figure 34 : Carte des teneurs en azote dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en azote pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 14,5 $mg.g^{-1}$ (matière sèche à 40°C) avec une échelle retreinte comprise entre 8,0 $mg.g^{-1}$ et 27,1 $mg.g^{-1}$, avec un ratio de 3,2 entre les deux valeurs extrêmes.
La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 24 %, soit le plus faible des 13 éléments suivis. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 24,7 $mg.g^{-1}$. Il n'y a que 2 sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil (0,5%). La Figure 34 montre une répartition Sud/Nord des teneurs en azote sur le territoire français.

Le ratio, entre les régions Basse-Normandie (18,2 $mg.g^{-1}$) et Corse (9,5 $mg.g^{-1}$) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 1,9.

Tableau 23 : Statistiques élémentaires des concentrations en azote dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

N		Nb Valeurs	Minimum ($mg.g^{-1}$)	Quartile 1 ($mg.g^{-1}$)	Médiane ($mg.g^{-1}$)	Quartile 3 ($mg.g^{-1}$)	Maximum ($mg.g^{-1}$)	CV %
Alsace	ALS	8	14,1	14,3	18,0	18,6	23,6	18
Aquitaine	AQU	29	9,1	9,7	10,7	13,2	18,1	22
Auvergne	AUV	19	9,8	12,5	13,5	16,0	19,9	18
Basse Normandie	BNO	16	10,3	13,8	18,2	20,2	23,4	21
Bourgogne	BOU	32	9,6	12,2	15,0	17,5	24,5	25
Bretagne	BRE	19	10,0	14,6	16,4	18,6	22,7	19
Centre	CEN	30	9,5	12,6	14,2	15,2	27,1	22
Champagne Ardennes	CHA	26	12,3	15,1	16,6	18,7	21,0	13
Corse	COR	7	8,5	8,6	9,5	11,3	13,3	17
Franche Comté	FCO	18	12,5	14,0	15,1	17,4	22,1	16
Haute Normandie	HNE	13	13,1	14,0	15,5	19,0	21,7	17
Île de France	IDF	12	12,7	14,0	16,0	17,7	18,4	12
Limousin	LIM	9	8,6	13,1	15,6	17,5	19,1	21
Lorraine	LOR	18	12,6	14,5	16,5	18,6	19,8	15
Languedoc Roussillon	LRO	22	8,4	11,0	12,3	14,3	22,3	23
Midi-Pyrénées	MPY	30	8,5	10,7	11,6	14,1	26,0	28
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	14,3	16,4	17,3	20,0	23,1	14
PACA	PCA	29	8,1	9,7	10,5	11,9	21,5	25
Poitou Charentes	PCH	24	8,9	11,5	12,6	14,9	18,7	19
Pays-De-La-Loire	PDL	24	8,0	14,1	15,3	17,3	22,5	20
Picardie	PIC	20	13,3	15,5	17,6	18,4	23,3	14
Rhône-Alpes	RAL	31	8,6	12,9	14,5	16,4	20,8	20
France		449	8,0	12,2	14,5	17,2	27,1	24

Les régions présentant les valeurs médianes les plus élevées sont par ordre croissant : la Bretagne, la Lorraine, la Champagne-Ardenne, le Nord-Pas-de-Calais, l'Alsace, la Picardie, et la Basse-Normandie.

La distribution des valeurs de concentration en azote dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 35.

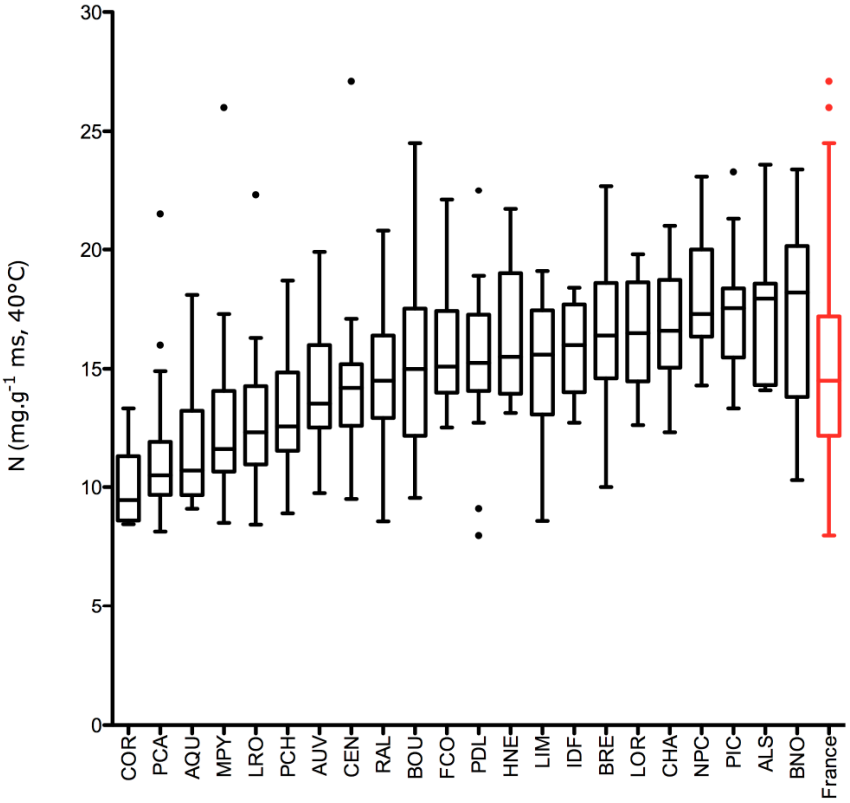


Figure 35 : Dispersion des valeurs de concentration en azote dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

VI.9.3. Evolution temporelle des teneurs en azote

Les statistiques élémentaires des concentrations en azote dans les mousses au cours des 2 dernières campagnes du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 24.

Tableau 24 : Statistiques élémentaires des concentrations en azote dans les mousses au cours des 2 dernières campagnes du dispositif BRAMM.

	N	
	2006	**2011**
Nb valeurs (< LD)	88	449
Minimum (mg.g^{-1})	6,21	8
Quartile 1 (mg.g^{-1})	10,15	12,2
Médiane (mg.g^{-1})	12,60	14,5
Quartile 3 (mg.g^{-1})	15,45	17,2
Maximum (mg.g^{-1})	21,80	27,1
CV %	28	24

Les valeurs de concentration en azote dans les mousses, mesurées lors des 2 dernières campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 36.

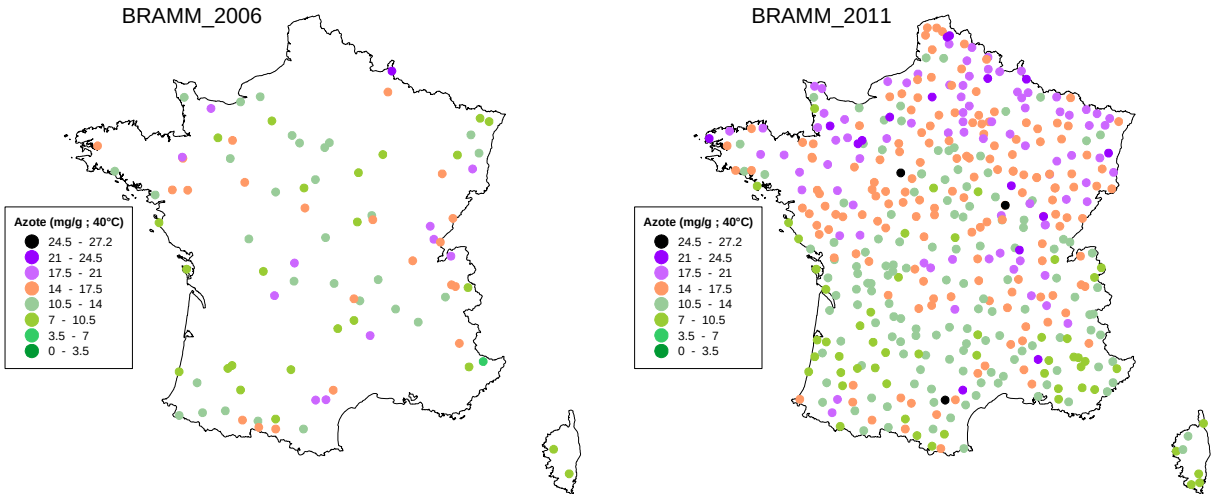


Figure 36 : Carte des teneurs en azote dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2006 et 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

VI.10. Nickel

VI.10.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Le nickel est le 24^{e} élément le plus abondant de la croûte terrestre et fait partie des éléments terrigènes. Les sources naturelles de nickel sont principalement l'érosion de la croûte terrestre, mais aussi les éruptions volcaniques, les feux de forêt, les embruns marins, et l'émission de la végétation. Une contamination en nickel par des poussières du sol (ré-envol local de poussières ou événement sahariens) peut expliquer les fortes teneurs observées dans la zone méditerranéenne.

Les sources atmosphériques anthropiques : Selon les données CITEPA (CITEPA 2012), les principales sources d'émission atmosphériques de nickel anthropiques concernent principalement deux secteurs qui contribuent majoritairement à ces émissions :

- la transformation d'énergie (69 % des émissions totales en France métropolitaine). 64 % des émissions du secteur de la transformation d'énergie sont imputables au raffinage de pétrole.
- l'industrie manufacturière (22 % des émissions totales en France métropolitaine) avec notamment les installations sidérurgiques (agglomération de minerai et aciérie électrique), et les sous-secteurs de la chimie et agro-alimentaire (consommation de fioul lourd).

Les secteurs du résidentiel / tertiaire et de l'agriculture/sylviculture contribuent respectivement pour 5 % et 2 % aux émissions totales d'ammoniac en France en 2010. Le secteur des transports représente pour le sous secteur hors routier 1 % des émissions alors que le sous-secteur routier représente 0,6 % des émissions totales en France (CITEPA 2012).

VI.10.2. Distribution spatiale des teneurs en nickel en 2011

Les valeurs de concentrations en nickel mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 37.

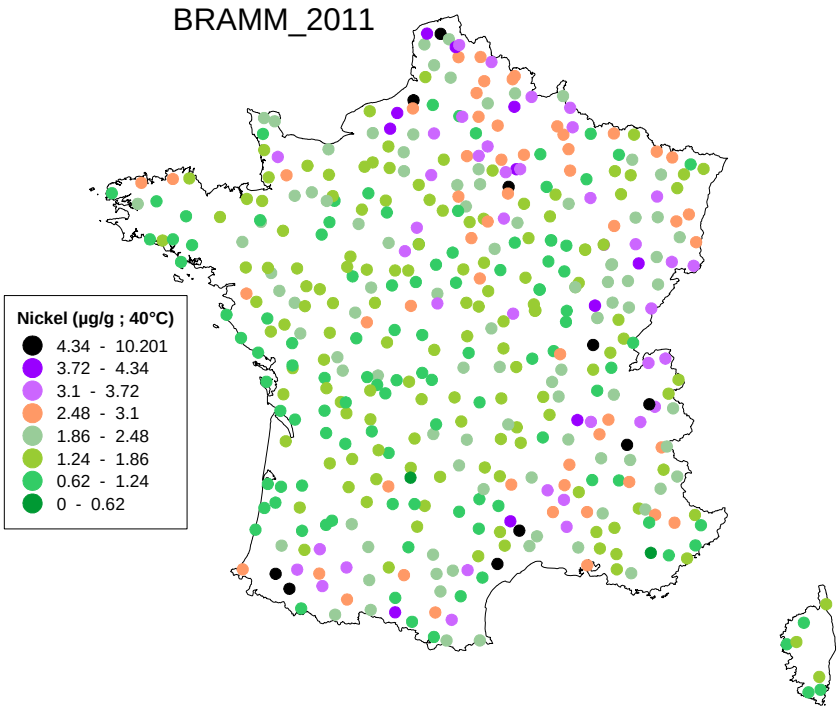


Figure 37 : Carte des teneurs en nickel dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en nickel pour les 448 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 1,75 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 0,55 µg.g^{-1} et 10,20 µg.g^{-1} (Tableau 24). La gamme des concentrations est peu étendue, avec un ratio de 18,5 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 54 %. Le seuil d'atypicité haut

calculé pour la France est de 4,33 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 10 sites soit 2,2% de valeurs atypiques.

La moitié Est du territoire apparaît plus contaminée que la moitié Ouest. De même, mais dans une moindre mesure, la moitié Nord présente de plus fortes teneurs que la moitié Sud (valeurs atypiques les plus élevées enregistrées en régions Bourgogne et Nord-Pas-de-Calais). Les teneurs en nickel sont plus faibles et homogènes dans le quart Nord-Ouest comprenant Auvergne, Basse Normandie, Bretagne, Centre, Limousin, Pays de Loire, et Poitou-Charentes.
De nombreuses régions présentent des valeurs atypiques. Ces valeurs sont pour l'essentiel localisées dans les régions du Sud-Est (Rhône-Alpes (2 sites), Languedoc-Roussillon (2 sites)) et du Sud-Ouest au pied des Pyrénées (Aquitaine (2 sites)). Des valeurs atypiques sont également enregistrées dans les régions de la moitié Nord (Bourgogne, Champagne-Ardenne, Haute-Normandie, Nord-Pas-de-Calais).

Le ratio, entre les régions Nord-Pas-de-Calais (2,87 µg.g^{-1}) et Corse (1,08 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 2,7.

Tableau 25 : Statistiques élémentaires des concentrations en nickel dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Ni		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	1,23	1,63	2,61	2,84	3,25	30
Aquitaine	AQU	29	0,70	0,95	1,29	1,62	5,11	68
Auvergne	AUV	19	0,96	1,36	1,60	2,05	2,30	25
Basse Normandie	BNO	16	0,77	1,45	1,82	2,29	3,14	35
Bourgogne	BOU	32	0,65	1,16	1,56	2,34	8,11	70
Bretagne	BRE	19	0,65	1,10	1,35	1,87	2,97	41
Centre	CEN	30	0,99	1,17	1,59	2,10	3,59	42
Champagne Ardennes	CHA	26	0,70	1,67	2,28	3,04	5,34	45
Corse	COR	7	0,74	0,88	1,08	1,48	1,56	26
Franche Comté	FCO	18	0,98	1,94	2,27	3,24	4,14	36
Haute Normandie	HNE	13	1,27	1,60	2,01	3,28	4,51	45
Île de France	IDF	12	0,77	1,39	1,80	2,11	3,36	38
Limousin	LIM	9	1,07	1,10	1,22	1,80	2,11	28
Lorraine	LOR	18	0,91	1,27	1,88	2,59	3,58	41
Languedoc Roussillon	LRO	22	0,85	1,40	2,26	3,15	6,98	58
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,55	1,20	1,86	2,48	4,03	48
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	2,14	2,49	2,87	3,80	10,20	59
PACA	PCA	29	0,60	1,26	1,66	2,43	2,76	35
Poitou Charentes	PCH	24	0,69	1,03	1,25	1,66	2,98	37
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,64	1,11	1,43	1,85	2,48	34
Picardie	PIC	20	0,81	1,79	2,83	3,33	4,22	37
Rhône-Alpes	RAL	31	0,92	1,79	2,41	3,19	6,90	50
France		449	0,55	1,25	1,75	2,48	10,20	54

La distribution des valeurs de concentration en nickel dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 38.

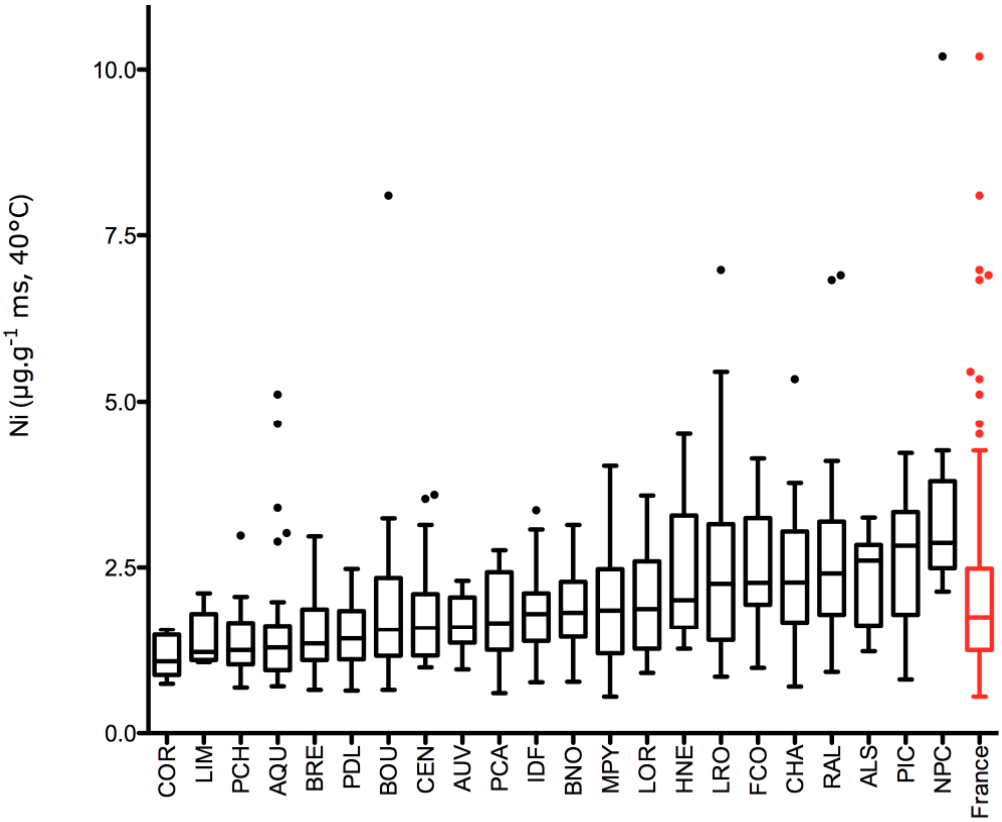


Figure 38 : Dispersion des valeurs de concentration en nickel dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Les régions qui apparaissent globalement les plus contaminées sont les régions du Nord (Nord-Pas-de-Calais, Picardie), du Nord-Est (Alsace, Champagne-Ardenne), de l'Est et du Sud-Est (Franche-Comté, Languedoc-Roussillon, Rhône-Alpes), leur médiane étant nettement supérieure à la médiane française (Figure 44). Le site à valeur maximale est localisé en Nord-Pas-de-Calais.

VI.10.3. Evolution temporelle des teneurs en nickel

Les statistiques élémentaires des concentrations en nickel dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 26.

Tableau 26 : Statistiques élémentaires des concentrations en nickel dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Ni			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs	409	528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	0,07	0,7	0,49	0,55
Quartile 1 (µg.g^{-1})	1,20	1,7	1,45	1,25
Médiane (µg.g^{-1})	1,94	2,3	2,21	1,75
Quartile 3 (µg.g^{-1})	3,25	3,1	3,35	2,48
Maximum (µg.g^{-1})	21,08	19,2	18,40	10,2
CV %	94	60	69	54

La valeur médiane française, des teneurs en nickel dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 1,75 µg.g^{-1} à 2,3 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 0,07 µg.g^{-1} à 21,08 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en nickel dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 39.

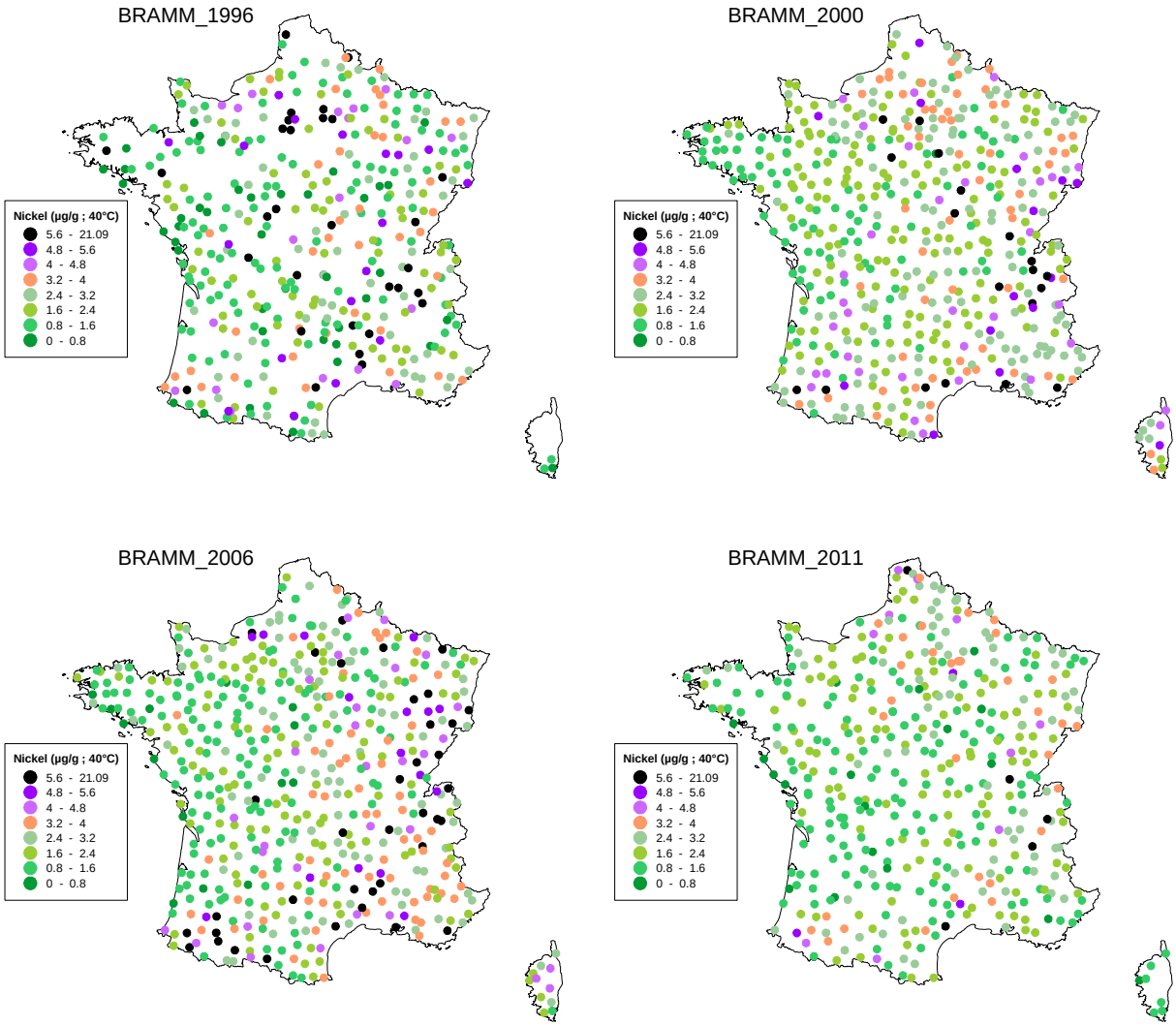


Figure 39 : Cartes des teneurs en nickel dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

VI.11. Plomb

VI.11.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Le plomb est présent naturellement dans l'environnement à des doses traces. L'érosion de la croûte terrestre et les émissions volcaniques sont les processus naturels qui mobilisent cet élément. On peut le trouver dans tous les compartiments terrestres : eaux, sols et air.

Les sources atmosphériques anthropiques : Le plomb d'origine anthropique représente la quasi-totalité des émissions. Suite à l'interdiction de l'essence plombée (01/01/2000), la contribution du trafic routier aux émissions anthropiques de plomb dans l'atmosphère est très faible. En 2010, les principales sources anthropiques d'émission atmosphériques de Plomb sont :

- l'industrie manufacturière (68 % des émissions totales). Le sous-secteur de l'industrie de la métallurgie des métaux ferreux représente 71 % des émissions de ce secteur (CITEPA 2012).
- Le second secteur d'émissions de plomb dans l'atmosphère est le Résidentiel/Tertiaire (18 %) ; émissions induites par la combustion du bois de chauffage. Le troisième et quatrième secteur d'émission concerne les transports (hors sous secteur routier), et la production d'énergie (centrales thermiques au charbon et usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) avec récupérateur d'énergie) avec respectivement 7 % et 5 % des émissions totales en France métropolitaine (CITEPA 2012).

Selon le CITEPA, le secteur de l'agriculture/sylviculture contribue peu aux émissions atmosphériques anthropiques de plomb en France avec 0,2 % des émissions totales en 2010.

VI.11.2. Distribution spatiale des teneurs en plomb en 2011

Les valeurs de concentrations en plomb mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 40.

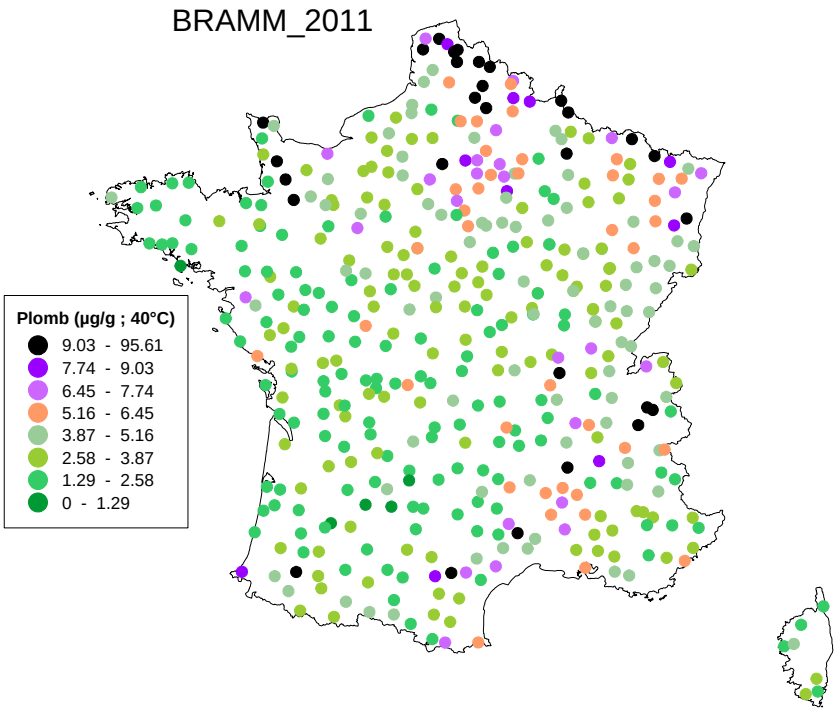


Figure 40 : Carte des teneurs en plomb dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en plomb pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 3,3 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 1,00 µg.g^{-1} et 95,60 µg.g^{-1} (Tableau 26). La gamme des concentrations est très étendue, avec un ratio de 95,6 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 138 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 9,01 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 29 sites représentant 6,5% des sites.

Parmi les 29 valeurs atypiques relevées, 6 sont très éloignées des autres avec des valeurs supérieures à 15 $\mu g.g^{-1}$. Ces valeurs sont localisées dans les Régions Basse-Normandie (1 site), Languedoc-Roussillon (1 site), Picardie (1 sites) et Nord-Pas-de-Calais (3 sites).
Les valeurs atypiques sont pour l'essentiel localisées dans la zone Nord/Nord-Est du territoire (≈ 60%), soit à la frontière avec la Belgique, recouvrant les Régions : Champagne-Ardenne (3 sites), et Nord-Pas-de-Calais (8 sites), soit à l'Est avec les régions Lorraine (2 sites), et Alsace (1 site) (régions frontalière avec l'Allemagne). Ces valeurs atypiques sont également au Nord de Paris (Ile-de-France et Picardie : 3 sites). Dans le Sud, les sites à valeur atypique extrême sont principalement localisées dans les régions Languedoc Roussillon (1 sites), et Rhône-Alpes (5 sites). Toute la moitié Ouest apparaît nettement moins contaminée que la partie est (pas de valeur extrême atypique à l'exception de la Basse-Normandie au Nord et de l'Aquitaine au Sud), contamination faible et homogène.

Le ratio, entre les régions Nord-Pas-de-Calais (11,50 $\mu g.g^{-1}$) et Bretagne (1,90 $\mu g.g^{-1}$) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 6,1.

Tableau 27 : Statistiques élémentaires des concentrations en plomb dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Pb		Nb Valeurs	Minimum ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 1 ($\mu g.g^{-1}$)	Médiane ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 3 ($\mu g.g^{-1}$)	Maximum ($\mu g.g^{-1}$)	CV %
Alsace	ALS	8	3,66	4,32	5,82	8,76	9,43	36
Aquitaine	AQU	29	1,11	1,87	2,20	2,97	10,90	71
Auvergne	AUV	19	1,33	2,00	2,40	3,17	5,27	40
Basse Normandie	BNO	16	2,08	2,92	3,88	8,95	27,90	99
Bourgogne	BOU	32	1,58	2,56	3,04	3,92	7,36	39
Bretagne	BRE	19	1,27	1,52	1,96	2,25	4,30	38
Centre	CEN	30	1,66	2,44	2,95	3,49	6,15	33
Champagne Ardennes	CHA	26	2,02	3,21	4,52	5,18	14,20	55
Corse	COR	7	1,78	2,00	2,53	2,80	3,92	27
Franche Comté	FCO	18	2,65	3,34	4,07	4,69	6,27	21
Haute Normandie	HNE	13	2,29	2,94	3,69	4,55	5,07	24
Île de France	IDF	12	2,33	4,30	5,73	7,46	11,10	39
Limousin	LIM	9	1,71	1,90	2,28	4,33	5,51	48
Lorraine	LOR	18	2,62	3,33	5,31	6,18	9,62	39
Languedoc Roussillon	LRO	22	1,84	2,93	5,12	6,56	56,10	157
Midi-Pyrénées	MPY	30	1,00	1,84	2,56	3,52	11,00	61
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	5,02	7,27	11,80	14,80	62,80	100
PACA	PCA	29	1,40	2,50	3,11	4,55	6,32	36
Poitou Charentes	PCH	24	1,58	2,05	2,30	2,80	6,27	39
Pays-De-La-Loire	PDL	24	1,35	1,73	2,59	3,90	6,64	52
Picardie	PIC	20	2,39	4,86	5,89	7,75	95,60	192
Rhône-Alpes	RAL	31	1,55	3,85	4,81	6,55	12,10	49
France		449	1,00	2,36	3,30	5,02	95,60	138

La distribution des valeurs de concentration en plomb dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 41.

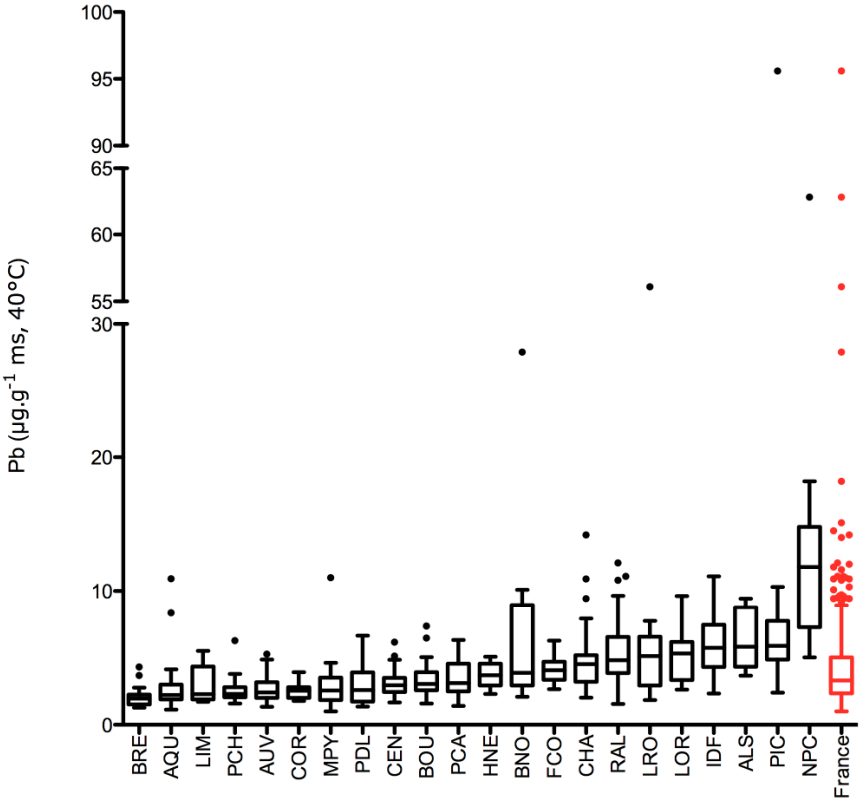


Figure 41 : Dispersion des valeurs de concentration en plomb dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

La figure 41 montre que la région la plus contaminée est le Nord-Pas-de-Calais avec une médiane nettement plus élevée que la médiane nationale. Les régions Alsace, Île-de-France et Picardie (valeurs médianes plus élevée que la médiane nationale, plusieurs sites à valeurs extrême) apparaissent également plus contaminées que les autres régions. De plus, la Picardie se distingue aussi des autres régions car y est localisée la valeur maximale française, particulièrement élevée (95,6 µg.g^{-1}). Au sud, les Régions Rhône-Alpes et Languedoc-Roussillon présentent également des concentrations élevées, supérieures à la médiane nationale (valeurs médianes respectives : 4,81 µg.g^{-1} et 5,12 µg.g^{-1}) et de nombreuses valeurs atypiques (26 % des valeurs rencontrées).

VI.11.3. Evolution temporelle des teneurs en plomb

Les statistiques élémentaires des concentrations en plomb dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 28.

Tableau 28 : Statistiques élémentaires des concentrations en plomb dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Pb			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs	510	528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	2,50	1,0	1,07	1
Quartile 1 (µg.g^{-1})	6,43	4,2	3,03	2,36
Médiane (µg.g^{-1})	8,80	5,7	4,41	3,3
Quartile 3 (µg.g^{-1})	12,97	8,0	6,64	5,02
Maximum (µg.g^{-1})	106,77	44,4	60,11	95,6
CV %	85	63	80	138

La valeur médiane française, des teneurs en plomb dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 3,3 µg.g^{-1} à 8,8 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 1 µg.g^{-1} à 106,77 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en plomb dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 42.

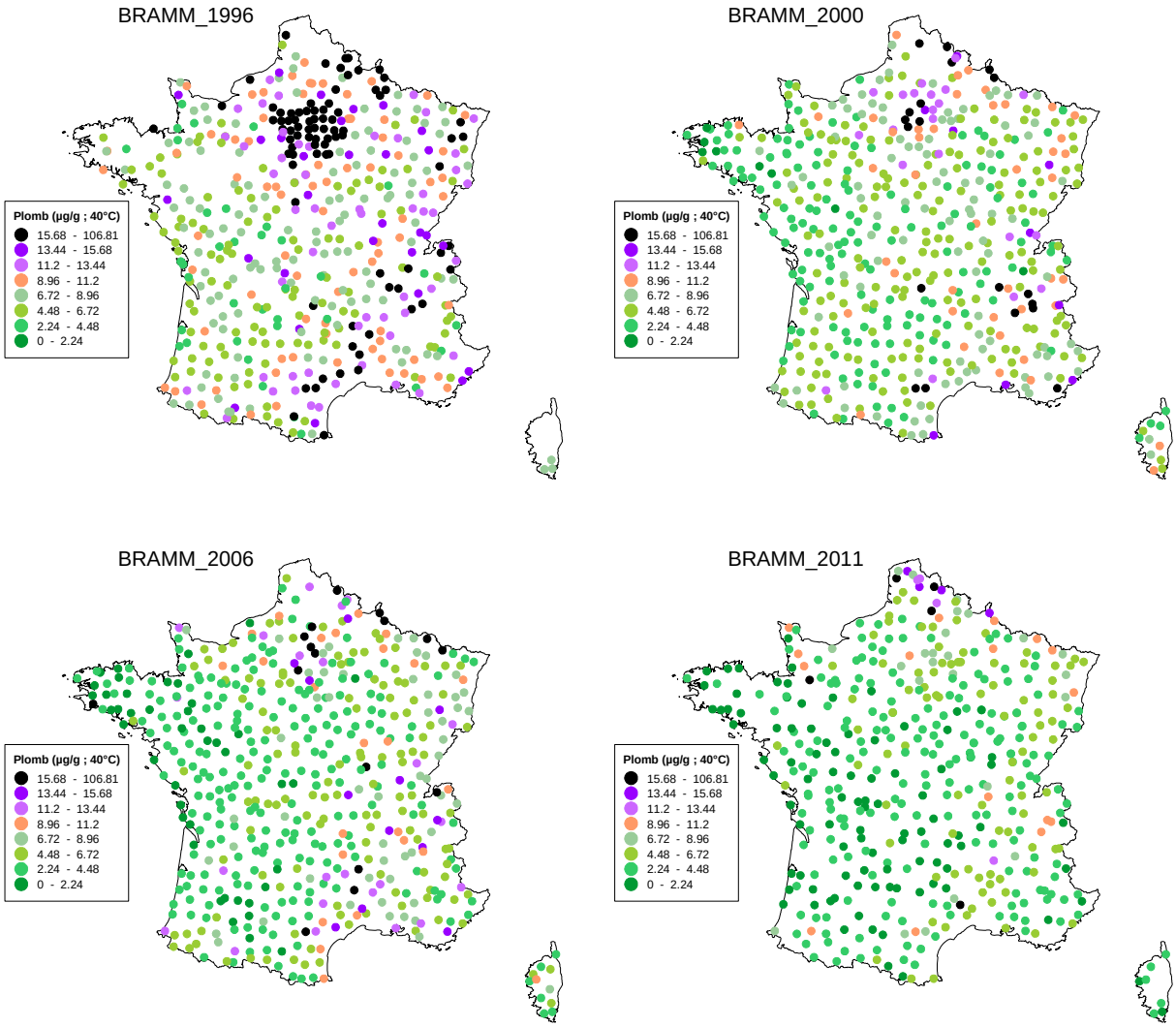


Figure 42 : Cartes des teneurs en plomb dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Une décroissance continue des valeurs de concentrations en plomb dans les mousses est observée depuis 1996. Toutefois, en 2011, des contaminations locales particulièrement élevées par rapport à l'ensemble des valeurs françaises et européennes (majoritairement localisées dans les régions Basse-Normandie, Pays-de-la-Loire, Aquitaine) nécessitent de plus amples approfondissements pour valider l'origine atmosphérique de ces contaminations.

VI.12. Antimoine

VI.12.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Même si l'antimoine est un constituant mineur des sols, il est un élément naturellement présent dans l'environnement. Ainsi, les émissions atmosphériques d'antimoine ont une origine naturelle issue du dépôt de particules du sol remises en suspension, de poussières émises lors des activités volcaniques ou par les feux de forêts, d'aérosols marins, ou de sources biogéniques (ATSDR, 1992). Les émissions atmosphériques d'antimoine ayant une origine naturelle ont été estimées en 1989 par Nriagu (Nriagu 1989) à environ 41 % des émissions atmosphériques totales. La part induite par l'érosion éolienne, l'activité volcanique et la source marine représenterait respectivement environ 32,5 %, 29,6 % et 23,3 % des émissions. Les feux de forêt et les sources biogéniques contribueraient respectivement pour 9,2 % et 12,1 % aux émissions.

Les sources atmosphériques anthropiques : L'antimoine présente des sources anthropiques d'émission atmosphérique induites entre autres par l'industrie minière, l'industrie manufacturière (métallurgie des métaux ferreux, plasturgie). Il entre dans la fabrication d'alliage (plombs de chasse, plaques d'accumulateurs, imprimerie, etc.), mais également de nombreux produits tels que : les peintures et vernis, les retardateurs de flammes, les semi-conducteurs, les piles thermo-électriques, ou dans les procédés de traitement de surfaces métalliques), l'industries du raffinage, la combustion de combustibles fossiles (charbon), par le secteur des transports routiers (usure des freins) ainsi que les incinérateurs d'ordures ménagères.

VI.12.2. Distribution spatiale des teneurs en antimoine en 2011

Les valeurs de concentrations en antimoine mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 43.

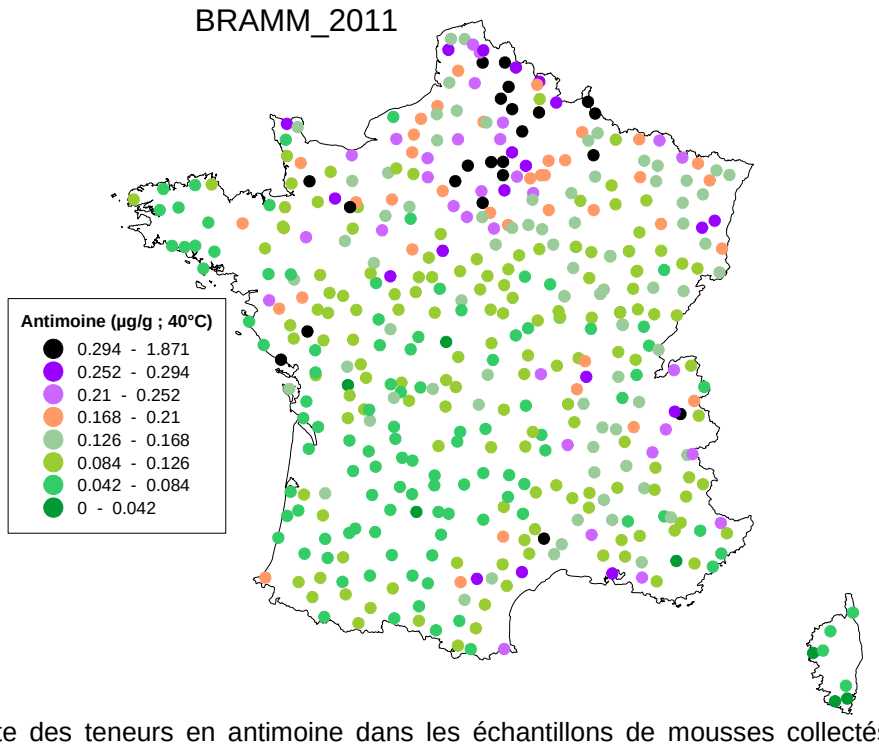


Figure 43 : Carte des teneurs en antimoine dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en antimoine pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 0,114 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 0,030 µg.g^{-1} et 1,870 µg.g^{-1}. La gamme des concentrations est très étendue, avec un ratio de 62,3 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 85 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 0,295 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 22 sites (soit 4,9% des sites).

La Figure 43 montre une très faible contamination (valeurs inférieures à la médiane nationale) de la partie Ouest/Sud-Ouest du territoire français (Aquitaine, Auvergne, Bretagne, Centre, Limousin, Midi-Pyrénées, Poitou-Charentes), à l'exception de la région Pays-de-la-Loire (3 valeurs atypiques),. Les régions Bourgogne et Franche-Comté présentent un faible niveau de contamination (aucune valeur atypique). Par contre, l'Ile-de-France, la Picardie et le Nord-Pas-de-Calais apparaissent très fortement contaminée et contrastent avec les autres régions.

La distribution spatiale des valeurs atypiques est hétérogène. Ces valeurs sont pour l'essentiel localisées au Nord du territoire (Ile-de-France, Champagne-Ardenne, Nord-Pas-de-Calais, Picardie) (≈ 75 % des valeurs atypiques).

Tableau 29 : Statistiques élémentaires des concentrations en antimoine dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Sb		Nb Valeurs	Minimum ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 1 ($\mu g.g^{-1}$)	Médiane ($\mu g.g^{-1}$)	Quartile 3 ($\mu g.g^{-1}$)	Maximum ($\mu g.g^{-1}$)	CV %
Alsace	ALS	8	0,141	0,147	0,184	0,253	0,272	28
Aquitaine	AQU	29	0,042	0,057	0,066	0,083	0,202	45
Auvergne	AUV	19	0,045	0,072	0,087	0,115	0,224	50
Basse Normandie	BNO	16	0,070	0,115	0,164	0,218	0,382	47
Bourgogne	BOU	32	0,062	0,091	0,115	0,135	0,207	30
Bretagne	BRE	19	0,050	0,061	0,075	0,101	0,226	50
Centre	CEN	30	0,040	0,080	0,108	0,125	0,275	45
Champagne Ardennes	CHA	26	0,085	0,133	0,162	0,196	0,448	45
Corse	COR	7	0,030	0,037	0,046	0,055	0,073	30
Franche Comté	FCO	18	0,069	0,085	0,100	0,116	0,145	21
Haute Normandie	HNE	13	0,044	0,125	0,175	0,208	0,229	33
Île de France	IDF	12	0,153	0,208	0,238	0,375	0,468	35
Limousin	LIM	9	0,044	0,069	0,091	0,117	0,139	32
Lorraine	LOR	18	0,097	0,123	0,150	0,194	0,235	26
Languedoc Roussillon	LRO	22	0,056	0,087	0,116	0,159	0,667	84
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,037	0,068	0,078	0,099	0,262	49
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	0,150	0,188	0,266	0,319	0,413	33
PACA	PCA	29	0,034	0,088	0,106	0,141	0,256	47
Poitou Charentes	PCH	24	0,041	0,072	0,087	0,114	0,145	33
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,054	0,089	0,121	0,196	0,394	64
Picardie	PIC	20	0,096	0,175	0,234	0,325	0,719	55
Rhône-Alpes	RAL	31	0,044	0,109	0,141	0,176	1,870	154
France		449	0,030	0,082	0,114	0,167	1,870	85

La distribution des valeurs de concentration en antimoine dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 44.

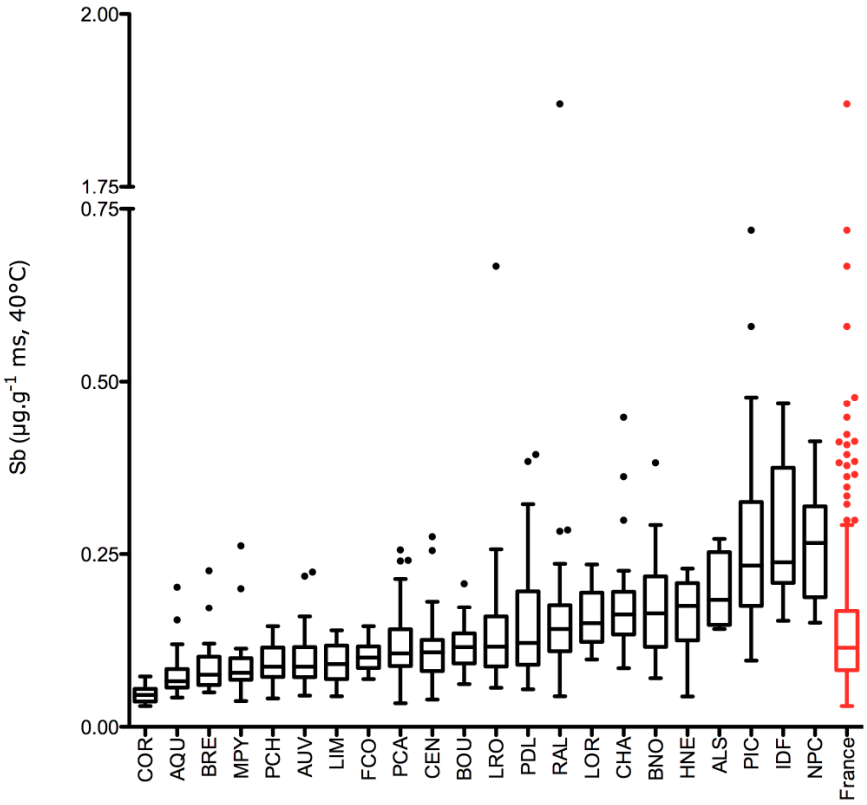


Figure 44 : Dispersion des valeurs de concentration en antimoine dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Trois régions apparaissent nettement plus contaminées : le Nord-Pas-de-Calais, l'Île-de-France et la Picardie avec des médianes nettement supérieures à la médiane nationale et proche du seuil d'atypicité déterminé pour l'ensemble du territoire. La région Nord-Pas-de-Calais est la région la plus contaminée, avec la médiane la plus élevée, et 4 sites à valeurs extrêmes. La valeur maximale a été mesurée en région Rhône-Alpes (1,870 µg.g^{-1}).

VI.12.3. Evolution temporelle des teneurs en antimoine

Les statistiques élémentaires des concentrations en antimoine dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 30.

Tableau 30 : Statistiques élémentaires des concentrations en antimoine dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Sb			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs (< LD, LQ)	511 (2)		536 (393)	449
Minimum (µg.g^{-1})	< 0,02		< 0,125	0,03
Quartile 1 (µg.g^{-1})	0,14		< 0,125	0,082
Médiane (µg.g^{-1})	0,20		< 0,125	0,114
Quartile 3 (µg.g^{-1})	0,30		0,130	0,167
Maximum (µg.g^{-1})	1,46		0,803	1,87
CV %	76			85

La valeur médiane française, des teneurs en antimoine dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de < 0,125 µg.g^{-1} à 0,2 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de < 0,02 µg.g^{-1} à 1,87 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en antimoine dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 45.

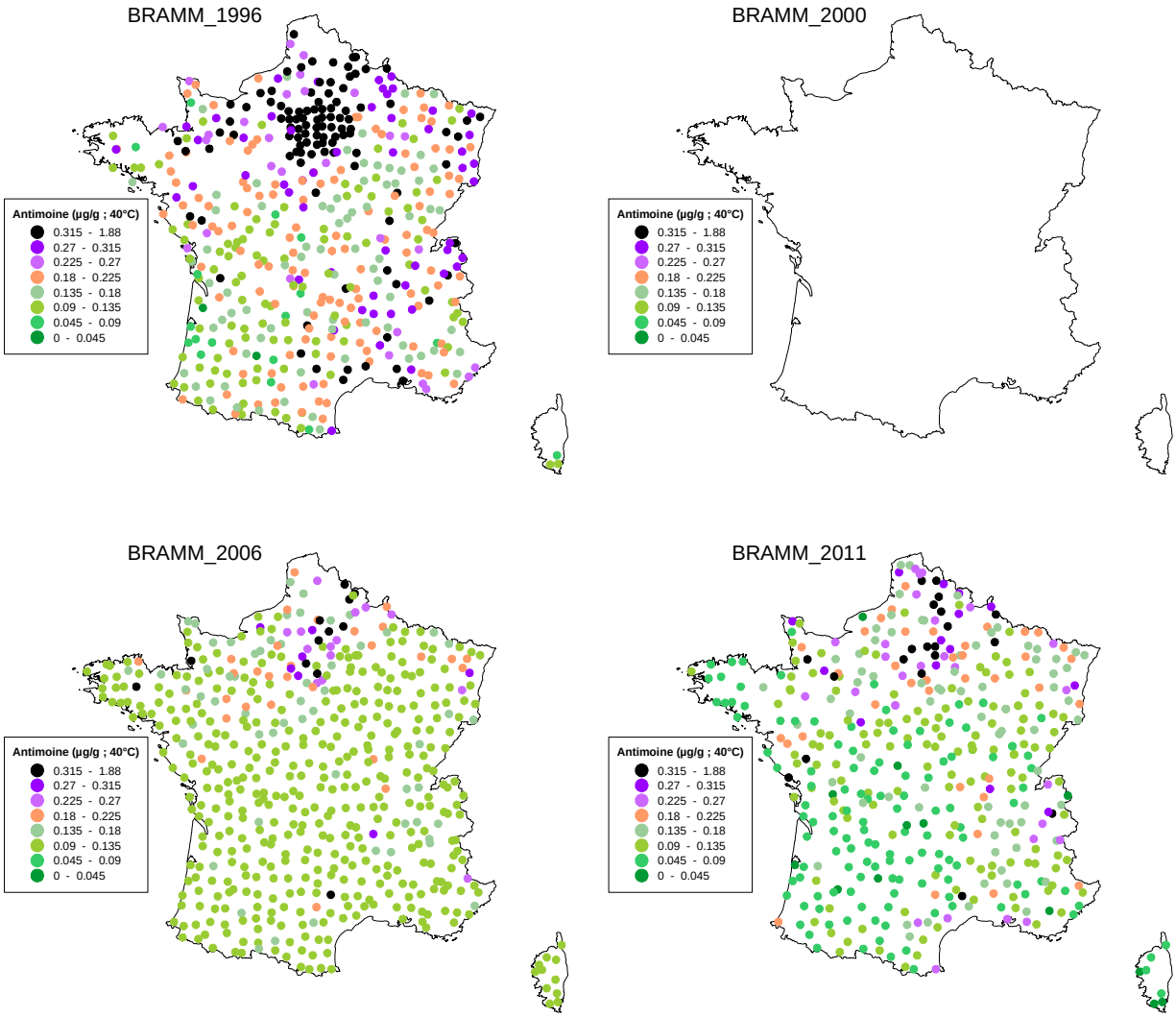


Figure 45 : Cartes des teneurs en antimoine dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en antimoine dans les mousses en France montrent globalement une baisse des contaminations sur l'ensemble du territoire entre 1996 et 2011. Cependant, on observe localement des augmentations des contaminations particulièrement fortes (> 200% d'augmentation entre 1996 et 2011) dans différentes régions.

VI.13. Vanadium

VI.13.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Les émissions atmosphériques naturelles de vanadium ont essentiellement pour origine l'érosion de la croûte terrestre, les activités volcaniques et des aérosols marins. Le vanadium fait partie des éléments terrigènes, véhiculés par le vent avec les poussières et particules des sols (INERIS, 2002).

Les sources atmosphériques anthropiques : Les principales sources d'émissions anthropique de vanadium dans l'atmosphère sont : l'extraction de minerais, les industries de raffinage du pétrole, l'industrie manufacturière et ses divers procédés liés à la métallurgie des métaux ferreux, le secteur des transports et la combustion des hydrocarbures (combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole)) dans lesquels il est naturellement présent en proportions variables (INERIS 2012). L'incinération des déchets peut constituer également des sources d'émission anthropique de vanadium.

VI.13.2. Distribution spatiale des teneurs en vanadium en 2011

Les valeurs de concentrations en vanadium mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 46.

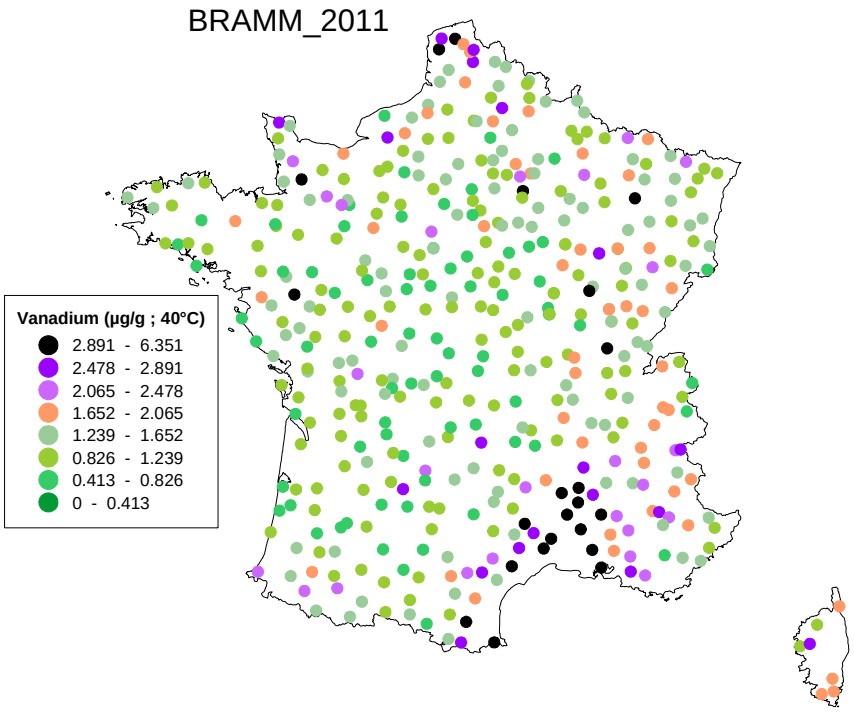


Figure 46 : Carte des teneurs en vanadium dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en vanadium pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 1,25 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 0,42 µg.g^{-1} et 6,35 µg.g^{-1} (Tableau 31). La gamme des concentrations est peu étendue, avec un ratio de 15 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 57 %. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 2,86 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 22 sites, représentant 4,9% des sites de la campagne 2011.

La distribution spatiale des valeurs atypiques est hétérogène. La Figure 46 montre une contamination plus importante des régions de l'est de la France que celles de l'ouest. Les valeurs extrêmes atypiques sont essentiellement localisées dans le sud-est, au niveau du pourtour méditerranéen : Languedoc Roussillon, PACA, et sud Rhône Alpes (14 sites (60% des valeurs atypiques répertoriées)). Deux autres zones géographiques sont également concernées : les régions du nord et de l'est de la France (Bourgogne,

Champagne-Ardenne, Lorraine, Nord-Pas-de-Calais). Quelques sites à valeurs extrêmes apparaissent en région Basse-Normandie et Pays-de-la-Loire.

Le ratio, entre les régions Languedoc-Roussillon (2,51 µg.g^{-1}) et Aquitaine (0,89 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 2,8.

Tableau 31 : Statistiques élémentaires des concentrations en vanadium dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

V		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	0,81	0,87	1,18	1,46	2,23	36
Aquitaine	AQU	29	0,45	0,71	0,89	1,21	2,18	44
Auvergne	AUV	19	0,61	0,76	1,01	1,30	2,48	40
Basse Normandie	BNO	16	0,61	1,07	1,31	2,00	3,62	48
Bourgogne	BOU	32	0,50	0,86	1,01	1,60	6,30	83
Bretagne	BRE	19	0,73	0,87	1,03	1,22	1,67	26
Centre	CEN	30	0,42	0,70	0,98	1,22	2,29	39
Champagne Ardennes	CHA	26	0,69	0,96	1,31	1,64	3,58	45
Corse	COR	7	0,90	1,16	1,74	1,98	2,61	33
Franche Comté	FCO	18	0,83	1,23	1,44	1,83	2,34	26
Haute Normandie	HNE	13	0,70	1,09	1,31	1,69	2,81	40
Île de France	IDF	12	0,51	0,81	1,22	1,32	1,70	30
Limousin	LIM	9	0,67	0,80	1,02	1,48	1,55	32
Lorraine	LOR	18	0,92	1,07	1,44	1,64	3,66	42
Languedoc Roussillon	LRO	22	1,08	1,53	2,51	3,60	6,35	51
Midi-Pyrénées	MPY	30	0,43	0,85	1,13	1,60	2,70	44
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	1,15	1,48	1,78	2,67	6,20	59
PACA	PCA	29	0,71	1,49	2,03	2,46	4,22	36
Poitou Charentes	PCH	24	0,44	0,92	1,06	1,29	2,20	36
Pays-De-La-Loire	PDL	24	0,59	0,79	1,04	1,40	3,50	52
Picardie	PIC	20	0,75	1,03	1,39	1,87	2,75	36
Rhône-Alpes	RAL	31	0,60	1,05	1,68	2,00	4,01	48
France		449	0,42	0,92	1,25	1,70	6,35	57

La distribution des valeurs de concentration en vanadium dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 47.

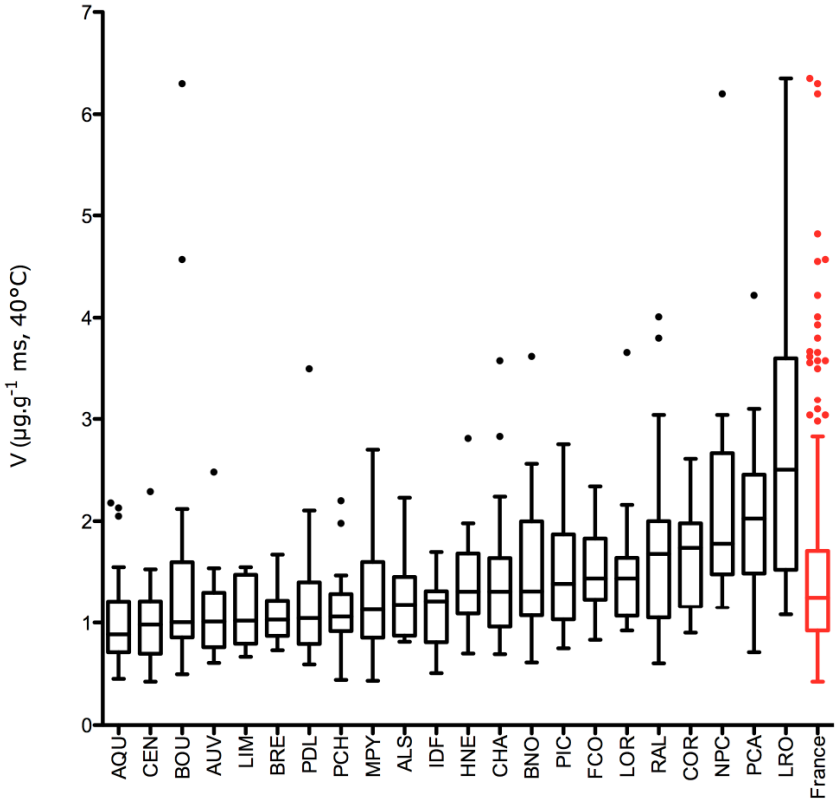


Figure 47 : Dispersion des valeurs de concentration en vanadium dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

Trois régions du Sud-Est du territoire français apparaissent nettement plus contaminées que les autres : Languedoc-Roussillon, PACA et Rhône-Alpes. La région Languedoc-Roussillon est la région la plus contaminée de France. Au Nord, les valeurs médianes les plus élevées concernent principalement les régions Lorraine et Nord-Pas-de-Calais. La moitié Ouest comprenant l'Aquitaine, la Bretagne, le Centre, le Limousin, les Pays-de-la-Loire et la région Poitou-Charentes, apparaît plus faiblement contaminée en vanadium. La valeur maximale (6,35 µg.g^{-1}) correspond à un site localisé en Bourgogne. Un autre site à contamination très élevée, proche de la valeur maximale est localisé en région Nord-Pas-de-Calais.

VI.13.3. Evolution temporelle des teneurs en vanadium

Les statistiques élémentaires des concentrations en vanadium dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 32.

Tableau 32 : Statistiques élémentaires des concentrations en vanadium dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	V			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs	510	528	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	0,60	1,04	0,71	0,42
Quartile 1 (µg.g^{-1})	1,80	2,15	1,61	0,92
Médiane (µg.g^{-1})	2,46	2,89	2,36	1,25
Quartile 3 (µg.g^{-1})	3,60	4,30	3,94	1,7
Maximum (µg.g^{-1})	17,00	17,51	21,47	6,35
CV %	68	62	79	57

La valeur médiane française, des teneurs en vanadium dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 1,25 µg.g^{-1} à 2,89 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de 0,42 µg.g^{-1} à 21,47 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en vanadium dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 48.

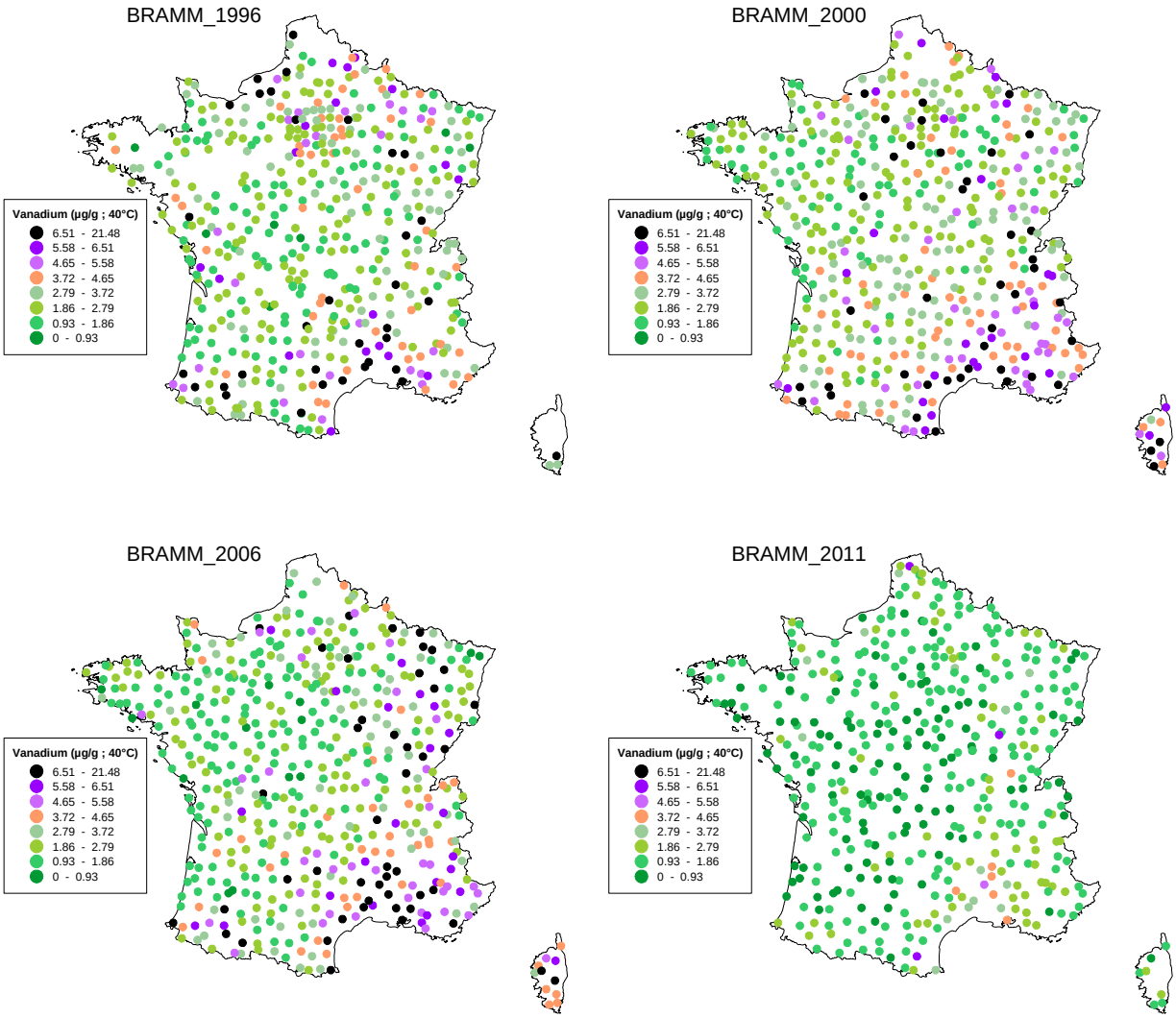


Figure 48 : Cartes des teneurs en vanadium dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

Les concentrations en vanadium dans les mousses en France montrent globalement une baisse des contaminations sur l'ensemble du territoire entre 1996 et 2011.

VI.14. Zinc

VI.14.1. Aspects généraux

Les sources atmosphériques naturelles : Environ 25 % des émissions de zinc sont d'origine naturelle, provenant principalement de la croûte terrestre, mais aussi des éruptions volcaniques et des feux de forêts.

Les sources atmosphériques anthropiques : Selon le CITEPA (CITEPA 2012), trois secteurs contribuent essentiellement aux émissions anthropiques de zinc dans l'atmosphère en France :

- l'industrie manufacturière (42 %) et ses divers procédés liés à la métallurgie des métaux ferreux (54 % des émissions du secteur en 2010) et non ferreux,
- le secteur des transports (sous-secteur des transports routiers) (32 %),
- le secteur résidentiel / tertiaire (20 %) dont 93 % sont induits par le secteur résidentiel (principalement en lien avec la combustion de bois de chauffage),
- le secteur de la production d'énergie (6 %) dont 53 % sont induits par les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) avec récupération d'énergie.

Les autres secteurs ont une contribution nulle ou négligeable avec 0,2 % pour le secteur de l'agriculture/sylviculture et 0,1 % pour le secteur des transports (hors sous-secteur routier) (CITEPA 2012).

VI.14.2. Distribution spatiale des teneurs en zinc en 2011

Les valeurs de concentrations en zinc mesurées dans les mousses lors de la campagne BRAMM 2011 sont cartographiées à la figure 49.

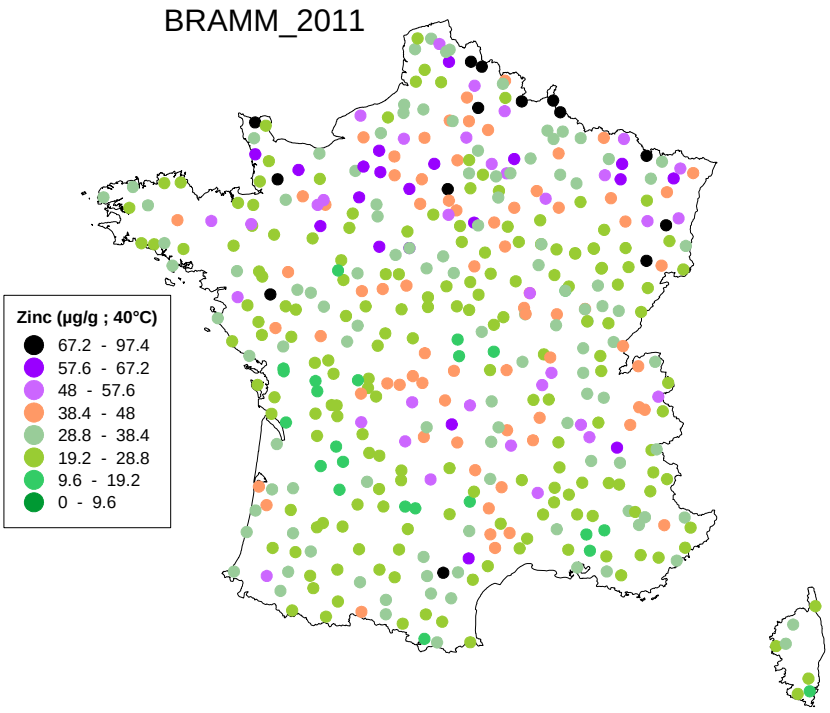


Figure 49 : Carte des teneurs en zinc dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

La médiane des teneurs en zinc pour les 449 échantillons de mousses de la campagne 2011 est de 30,8 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C) avec une gamme comprise entre 14,1 µg.g^{-1} et 97,3 µg.g^{-1}. La gamme des concentrations est restreinte, avec un ratio de 6,9 entre les deux valeurs extrêmes. La dispersion des données caractérisée par le coefficient de variation est de 40%. Le seuil d'atypicité haut calculé pour la France est de 66,6 µg.g^{-1}. Le nombre de sites dont la valeur de concentration est supérieure à ce seuil est de 14 sites (soit 3,1% des sites).

La figure 49 montre une répartition relativement homogène des teneurs sur l'ensemble du territoire. Les valeurs atypiques se concentrent dans les zones frontalières de la Belgique et de l'Allemagne (Alsace, Champagne-Ardenne, Île-de-France, Lorraine, Nord-Pas-de-Calais, Picardie). Les autres sites à valeur

extrêmes sont éparpillés en régions Pays-de-la-Loire, Languedoc-Roussillon, et Midi-Pyrénées. La moitié Sud de la France paraît moins contaminée que la moitié Nord : valeurs faibles et homogènes, et seulement deux sites à valeurs atypiques.

Le ratio, entre les régions Haute-Normandie (46,0 µg.g^{-1}) et Corse (23,1 µg.g^{-1}) qui présentent respectivement la médiane régionale la plus élevée et la plus faible, est de 2.

Tableau 33 : Statistiques élémentaires des concentrations en zinc dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises.

Zn		Nb Valeurs	Minimum (µg.g^{-1})	Quartile 1 (µg.g^{-1})	Médiane (µg.g^{-1})	Quartile 3 (µg.g^{-1})	Maximum (µg.g^{-1})	CV %
Alsace	ALS	8	27,0	28,8	37,7	50,9	67,9	34
Aquitaine	AQU	29	14,8	25,9	28,6	34,2	49,3	28
Auvergne	AUV	19	15,7	27,2	40,4	46,4	63,4	35
Basse Normandie	BNO	16	22,5	25,9	38,7	59,7	72,0	42
Bourgogne	BOU	32	17,5	22,6	30,8	41,6	65,1	35
Bretagne	BRE	19	21,0	22,5	26,2	35,2	54,7	33
Centre	CEN	30	19,4	24,4	28,2	34,6	63,9	34
Champagne Ardennes	CHA	26	22,6	25,4	33,7	46,2	97,3	48
Corse	COR	7	18,4	20,7	23,1	33,2	34,2	24
Franche Comté	FCO	18	19,5	24,9	30,9	36,0	75,9	39
Haute Normandie	HNE	13	27,1	32,5	46,0	55,2	61,3	27
Île de France	IDF	12	24,1	28,8	41,5	62,2	73,2	37
Limousin	LIM	9	24,0	31,1	38,8	42,3	50,8	23
Lorraine	LOR	18	22,7	30,5	41,7	56,5	83,9	37
Languedoc Roussillon	LRO	22	17,0	22,3	30,3	36,6	64,0	35
Midi-Pyrénées	MPY	30	14,1	21,3	25,5	32,7	89,6	48
Nord-Pas-De-Calais	NPC	13	24,6	35,0	37,3	60,0	79,9	39
PACA	PCA	29	15,6	22,5	25,3	29,5	38,9	21
Poitou Charentes	PCH	24	14,3	18,9	25,6	28,2	46,7	31
Pays-De-La-Loire	PDL	24	18,3	22,9	29,9	39,7	69,3	41
Picardie	PIC	20	24,9	28,8	40,9	48,3	71,1	33
Rhône-Alpes	RAL	31	19,8	24,6	34,0	45,6	64,2	36
France		449	14,1	24,3	30,8	41,2	97,3	40

La distribution des valeurs de concentration en zinc dans les mousses est présentée, pour les 22 régions françaises, à la figure 50.

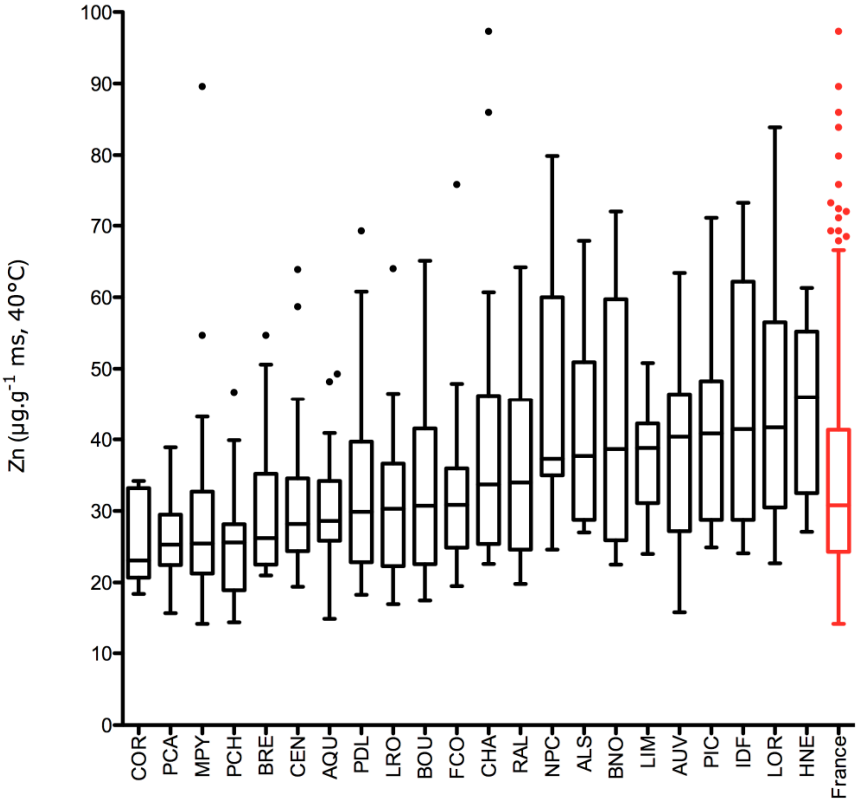


Figure 50 : Dispersion des valeurs de concentration en zinc dans les mousses (campagne 2011) pour les 22 régions françaises et la France (en rouge).

La région ayant la valeur médiane la plus élevée est la région Haute-Normandie. Les régions Auvergne, Île-de-France, Lorraine et Picardie ont également des valeurs médianes similaires (concentrations médianes de l'ordre de 40 µg.g^{-1}) très élevées et présentent par ailleurs une très grande hétérogénéité des teneurs. De fortes concentrations sont observées en région Auvergne mais sans dépassement du seuil d'atypicité national. La valeur maximale (97,3 µg.g^{-1}) est localisée en Champagne-Ardenne, région où est d'ailleurs localisé un deuxième site à valeur élevée proche de la valeur maximale. On note que la Corse est la région la moins contaminée en zinc.

VI.14.2. Evolution temporelle des teneurs en zinc

Les statistiques élémentaires des concentrations en zinc dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM sont synthétisées dans le tableau 34.

Tableau 34 : Statistiques élémentaires des concentrations en zinc dans les mousses au cours des 4 campagnes successives du dispositif BRAMM.

	Zn			
	1996	**2000**	**2006**	**2011**
Nb valeurs (< LD)	511 (3)	526	536	449
Minimum (µg.g^{-1})	< 1	13,4	7,63	14,1
Quartile 1 (µg.g^{-1})	26	30,8	21,04	24,3
Médiane (µg.g^{-1})	32	40,6	27,76	30,8
Quartile 3 (µg.g^{-1})	42	61,6	34,98	41,2
Maximum (µg.g^{-1})	120	294,2	142,6	97,3
CV %	42	59	48	40

La valeur médiane française, des teneurs en zinc dans les mousses, fluctue sur la période 1996 - 2011, de 27,76 µg.g^{-1} à 40,6 µg.g^{-1} (matière sèche à 40°C). Les valeurs de concentrations sont comprises dans un intervalle allant de < 1 µg.g^{-1} à 294,2 µg.g^{-1}.

Les valeurs de concentration en zinc dans les mousses, mesurées lors des 4 campagnes du dispositif BRAMM, sont cartographiées à la figure 51.

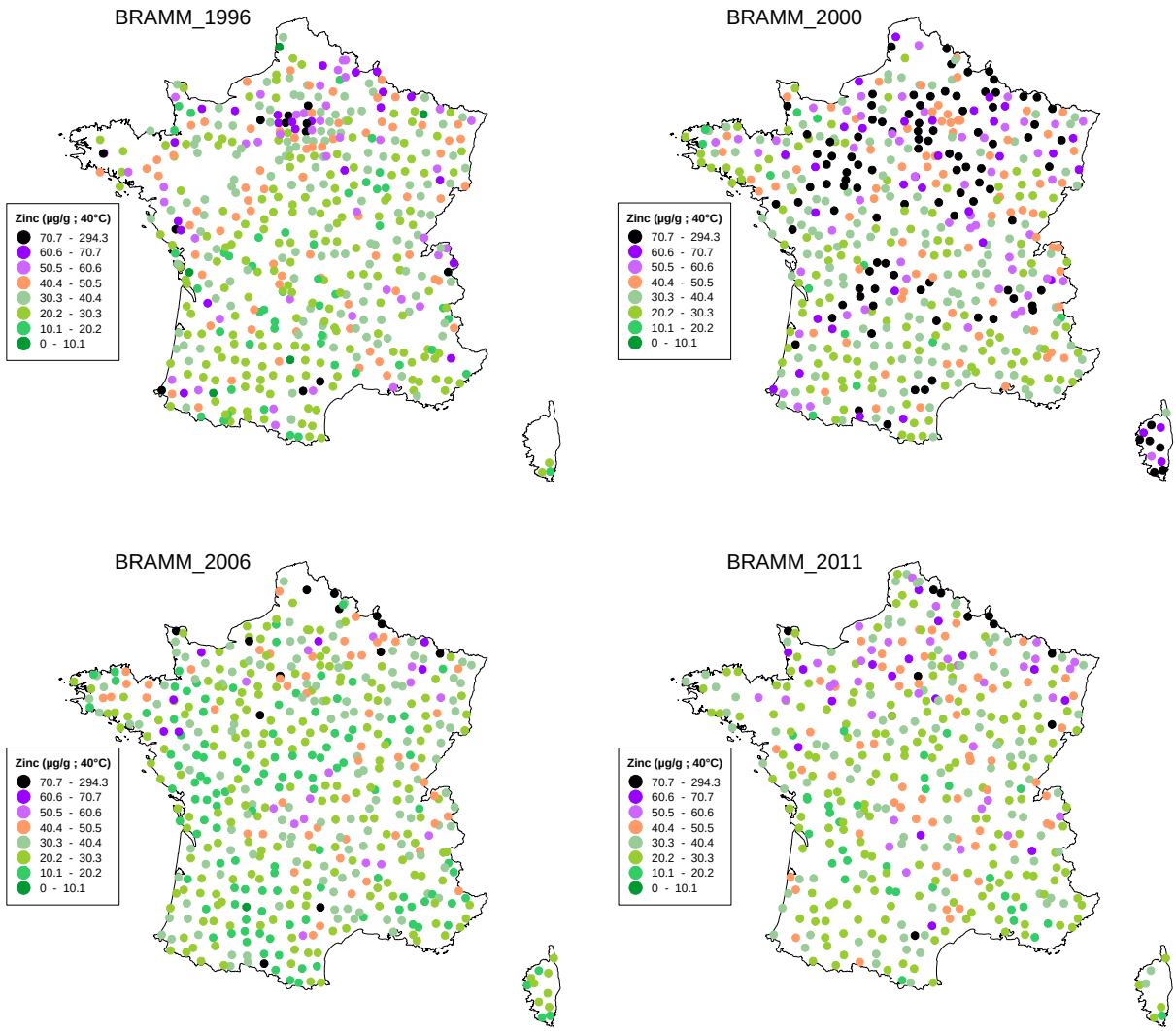


Figure 51 : Cartes des teneurs en zinc dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM ; représentation par sept classes de même intervalle.

VII. Conclusion

La concentration d'un contaminant dans une mousse permet d'estimer le niveau d'exposition de la mousse vis-à-vis des contaminants atmosphériques. C'est pourquoi, dans le cadre de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique à longue distance (UNECE-LRATP), le Programme International Concerté sur le suivi des écosystèmes naturels et grandes cultures (PIC-Végétation) coordonne un réseau européen de biosurveillance de la qualité de l'air par l'intermédiaire des mousses (treize composés inorganiques sont suivis : aluminium, antimoine, arsenic, azote, cadmium, cuivre, chrome, fer, mercure, nickel, plomb, vanadium et zinc et diverses composés organiques : HAP, PCB, HxCDD, PFOS). Reconduit tous les cinq ans (1990-91, 1995-96, 2000-01, 2005-06 et 2010-11), ce programme porte actuellement sur environ 6000 sites de prélèvement répartis dans 28 pays européens.

La France a participé aux 4 dernières campagnes européennes, en 1995-96, 2000-01, 2005-06 et 2010-11. Le présent document constitue le rapport final du marché ADEME-MNHN N°1062c0020 relatif à la réalisation de la campagne française 2011 de Biosurveillance des Retombées Atmosphériques Métalliques par les Mousses (dispositif BRAMM).

➢ Ce document décrit les différentes étapes de sélection des sites, de collecte, de préparation et d'analyse des échantillons de mousse de la campagne 2011.
Cinq espèces de mousses (*Pseudoscleropodium purum*, *Hypnum cupressiforme*, *Thuidium tamariscinum*, *Pleurozium schreberi* et *Hylocomium splendens*) ont été échantillonnées, de mai à juin 2011, sur 449 sites forestiers, en milieu rural. Néanmoins, le cumul des 3 premières espèces représente plus de 96% des sites. Les sites de collecte, répartis sur l'ensemble du territoire, ont été choisis pour être représentatifs d'une pollution de fond, c'est-à-dire non influencée par la proximité d'une source locale de pollution. Sur les 449 sites de collecte, 280 sites sont communs aux 4 campagnes françaises (1996, 2000, 2006 et 2011).
Le brin de mousse est analysé dans son intégralité de façon à obtenir une mesure globale intégrant le séjour de la mousse dans son milieu. Aux 449 échantillons de mousses de la campagne BRAMM_2011, s'ajoutent 275 échantillons de mousses collectés dans le cadre d'un programme d'assurance qualité. Ces échantillons supplémentaires permettent d'évaluer et de quantifier les incertitudes liées aux différents protocoles mis en œuvre dans les étapes de la chaîne de mesure (facteurs biotiques et abiotiques, représentativité du site, échantillonnage, traitement, analyse,…). Vingt deux éléments (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, N, Ni, Pb, Sb, V, Zn + Ca, Co, Mg, Mn, Mo, Na, P, K, S) ont été analysés dans les échantillons de mousses par deux prestataires privés.

➢ Ce document présente une première synthèse de la distribution spatio-temporelle des données de concentrations dans les mousses pour les 13 éléments du programme européen (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, N, Ni, Pb, Sb, V, Zn). La distribution spatiale des éléments est présentée sous forme de cartes et de digrammes en boites à moustaches pour les 22 régions françaises.
Cette première interprétation des résultats, permet de définir des régions plus contaminées et de suivre l'évolution des contaminations sur tout le territoire. Par contre, à ce stade de l'étude, il n'est pas possible de définir avec certitude les sources de contaminations ainsi que les causes des variations qui demeurent des hypothèses. A moyen terme, à partir des résultats analytiques de la campagne 2011 du dispositif BRAMM, les principaux résultats attendus sont :

- une caractérisation des sources de contamination avec une distinction entre les pollutions locales ou régionales et les contaminations transfrontières à longue distance ;
- une surveillance sur le long terme de l'évolution des retombées atmosphériques en métaux, par comparaison aux trois campagnes françaises antérieures (1996, 2000 et 2006) ;
- une comparaison de la cartographie spatiale et de l'évolution temporelle des teneurs françaises avec les teneurs des autres pays participants.

Références bibliographiques

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1992. Toxicological profile for antimony. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Buse A., Norris D., Harmens H., Büker P., Ashenden,T. & Mills, G., 2003. Heavy metals in European mosses: 2000/2001 survey. Centre for Ecology & Hydrology, Natural Environment Research Council, UK, 45 pages.

CITEPA, 2012. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France, Séries sectorielles et analyses étendues (source CITEPA / Format SECTEN – avril 2012. mise à jour 16 juillet 2012). Disponible à l'adresse suivante : http://www.citepa.org/publications/Inventaires.htm

Gydesen H., Pilegaard K., Rasmussen L. & Rühling Å., 1983. Moss analyses used as a means of surveying the atmospheric heavy-metal deposition in Sweden, Denmark and Greenland in 1980. National Swedish Environmental Protection Board Bulletin 1670, 44 pages.

Harmens H., Norris D. and the participants of the moss survey, 2008. Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005). Centre for Ecology & Hydrology, Natural Environment Research Council, UK, 51 p.

ICP Vegetation, 2010. Heavy Metals in European Mosses: 2010 Survey. Monitoring Manual. ICP Vegetation Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, UK.

INERIS, 2002. Métaux – Mercure. Rapport final. Retrieved INERIS-DRC-02-39266-AIRE / etude 10-782fmr

INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cuivre et ses dérivés. Retrieved INERIS-DRC-02-25590-02DF54.doc.

INERIS, 2012. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Vanadium et ses composés. Retrieved INERIS-DRC-07-83451-06937D.doc.

InVS, 2003. Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de la population française à l'aluminium. EAUX, ALIMENTS, PRODUITS DE SANTE.

Leblond S., Sauvage S., Sebilo M., Coddeville P., 2010. Etude de faisabilité : campagne BRAMM 2011 – Quatrième campagne d'estimation des retombées atmosphériques métalliques en France par analyse de mousses. Rapport final au marché ADEME (n° 0962C0010) / MNHN, décembre 2010, 80 p.

Le Guen M., 2002. La boîte à moustaches de TUKEY un outil pour initier à la Statistique. MATISSE-CNRS. http://matisse.univ-paris1.fr/leguen/leguen2001b.pdf

Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace element. Nature, 338, 47-49.

Rühling Å., 1994. Atmospheric heavy metal deposition in Europe. Estimations based on moss analysis. Nord 1994 : 9. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark, 53 p.

Rühling Å. & Steinnes E., 1998. Atmospheric heavy metal deposition in Europe 1995-1996. Nord 1998 : 15. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark, 66 p.

Steinnes E., Rühling A., Lippo H. & Mäkinen A., 1997. Reference materials for large-scale metal deposition surveys. Accreditation and Quality Assurance, 2, 243-249

Tukey J. W., 1977. Exploratory Data Analysis. Addison-Wesley. ISBN 0-201-07616-0.

Annexes

Annexe I : Déroulement de l'étape de collecte 86

Annexe II : Comparaison des protocoles (1996, 2000, 2006 et 2011) 89

Annexe III : Analyse des éléments métalliques hors mercure 91

Annexe IV : Analyse du mercure 97

Annexe V : Analyse de l'azote 99

Annexe VI : Validité analytique des résultats 103

Annexe VII : Conventions de présentation des résultats 105

Annexe VIII : Statistiques élémentaires des 4 campagnes BRAMM 107

Annexe I : Déroulement de l'étape de collecte

I. Préparation

La préparation de la campagne de collecte BRAMM 2011 a été réalisée au cours des mois de mars et avril 2011. L'ensemble des documents et matériels nécessaires à l'échantillonnage des mousses a été préparés pour chaque collecteur.

Lors de son départ en mission chaque collecteur dispose :

- des documents et matériels nécessaires à la localisation des sites de collecte ;
  - une photocopie de la fiche de relevé de la campagne 2006
  - un extrait de carte IGN au 1 : 25000 fourni par le logiciel CartoExploreur™ (numérisation de l'ensemble des cartes IGN du territoire)
  - un classeur routier avec des cartes au 1 : 200000
  - un GPS
  - un relascope à chaînette
  - un télémètre laser.

- du matériel nécessaire à l'échantillonnage des mousses.
  - sachets d'emballages zippés de deux formats différents
  - boîtes de gants non talqués
  - cartons pour l'envoi des échantillons
  - petits matériels (cahier, scotch, loupe de terrain)
  - une flore restreinte des espèces de mousses à collecter et des espèces à ne pas confondre

II. Formation des collecteurs

Avant leur départ sur le terrain, les collecteurs ont bénéficiés de deux journées de formation dispensés les 28 et 29 avril 2011. Le programme est décrit ci-dessous :

- journée 1
  - présentation générale sur les mousses
  - présentation des 5 espèces de la campagne
  - présentation du programme européen et la campagne française
  - descriptif de la campagne française 2011
- journée 2
  - sortie de terrain à Fontainebleau (reconnaissance des espèces, mise en pratique de la collecte d'échantillons)

III. Echantillonnage de terrain

En sus des documents et matériels nécessaires à l'échantillonnage, chaque collecteur dispose d'un véhicule de location. Les collecteurs perçoivent une indemnité journalière (frais de repas et de nuitée) néanmoins chacun doit trouver son hébergement.

Le site est localisé grâce au code, à la fiche de 2006, aux cartes topographiques, au schéma d'accès de la fiche 2006 et aux coordonnées Greenwich.

IV. Codification des sites de collecte

Les sites sont nommés par des codes depuis la première campagne de 1996. Ces codes correspondent :

- Aux initiales des collecteurs ayant participés aux diverses campagnes.

Ces initiales sont suivies d'un numéro correspondant à l'ordre d'échantillonnage par collecteur (ces codes ne fournissent aucun renseignement sur la région ou le département).

Exemple :
LG 04 = Laurence Galsomiès, 4ème site échantillonné,
LG 57 = Laurence Galsomiès, 57e site échantillonné,

AR 02 = Alain Royaud, 2e site échantillonné.

Au cours de la campagne BRAMM 2011, des sites nouveaux ont été créés. Les initiales des collecteurs ont été utilisées pour identifier ces sites : ED = Elie Dhivert, ET = Evelyne Thys, FH = Florent Hervouet, LT = Leslie Thiebaut, NS = Nicolas Sergy VL = Vanessa Lemonnier, Xavier Laffray : XL

➢ Aux codes des placettes du dispositif RENECOFOR de l'ONF.
Ces codes correspondent aux initiales de l'essence forestière majoritaire suivies du numéro de département.

Exemple :
PS 67 = Placette de Pin Sylvestre dans le département 67 (Bas Rhin, Alsace),
EPC 73 = Placette à épicéa commun dans le département 73 (Savoie, Rhône-Alpes)

Remarque : Si deux placettes RENECOFOR existent dans un même département, elles sont notées A et B. EPC 39 A et EPC 39 B correspondent à deux placettes RENECOFOR différentes avec de l'épicéa dans le département du jura.

Site identique à la campagne 2006.
Le code de référence 2006 doit être conservé :
- si le site échantillonné est identique à 2006 quelle que soit l'espèce collectée ;
- si le site échantillonné est distant de moins de 500 m du site 2006 et présente le même type de biotope (feuillus, conifère, lande, …).

Site différent de la campagne 2006.
Seront considérés comme différents et donc dotés d'un nouveau code :
- un site nouveau non échantillonné en 2006;
- un site échantillonné distant de moins de 500 m du site 2006 mais présentant un type de biotope différent de celui de 2006 (feuillus, conifère, lande, …) ;
- un site échantillonné distant de plus de 500 m du site 2006.

V. Les mousses à échantillonner

Les mousses sont prélevées au sol, dans une zone non contaminée (pas après une coupe de bois, pas dans une haie ou bosquet agricole, pas dans un chemin forestier) et préférentiellement plane (éviter les talus). Occasionnellement elles peuvent aussi être prélevées sur d'anciennes souches et des troncs d'arbres morts, au sol depuis longtemps mais aucunement sur des rochers ou toutes surfaces verticales.
Les mousses sont prélevées sous couvert à plus de 3 m des troncs.
L'ordre de préférence des espèces pour la campagne 2011 est le suivant : *Pseudoscleropodium purum* > *Hypnum cupressiforme* > *Thuidium tamariscinum* > *Pleurozium schreberi* > *Hylocomium splendens*

VI. L'échantillonnage

Chaque échantillon est constitué de 5 à 10 sous échantillons de tapis de mousses, collectés sur une superficie d'environ 2500 m², afin de réduire l'incertitude liée à la variabilité spatiale sur l'aire de collecte. Toutefois pour cette campagne, cela n'est plus un carré de 50 x 50 m mais un cercle de 28 mètres de rayon (soit 2500m^2), mesuré grâce à un télémètre laser.

Lors de l'échantillonnage, les instructions à respecter sont :
- ne pas fumer pendant la récolte, ni à proximité des mousses
- porter une paire de gants par échantillon
- ne pas utiliser d'objet métallique
- ne pas prélever sous la pluie

VII. Le conditionnement

Une fois récolté, l'échantillon est stocké dans un sachet étanche à fermeture zippée. Pour limiter la contamination par le substrat, les fragments de tapis sont rangés deux par deux, et posés l'un sur l'autre avec les parties vivantes en contact. Après avoir vidé l'air du sachet et y avoir adossé une étiquette renseignant l'échantillon, le sachet zip est disposé dans un second sachet.

Les échantillons emballés sont stockés à plat dans le véhicule à l'abri de la lumière avant leur envoi au laboratoire, qui a lieu tous les deux jours. Afin d'éviter la dégradation des échantillons, ces derniers sont régulièrement envoyés par colis express au MNHN (la durée entre la récolte et l'étape du tri ne doit pas excéder une semaine).

Annexe II : Comparaison des protocoles (1996, 2000, 2006 et 2011)

Tableau : Protocoles opératoires (échantillonnage, préparation, analyse) utilisés lors des campagnes 1996, 2000, 2006 et 2011 du dispositif BRAMM

		campagne 2011	campagne 2006	campagne 2000	campagne 1996
Sites de récolte	Nombre	449	536	528	512
	Densité moyenne (site / 1 000 km^2)	0,8	1	1	0,9
	Proches sites RENECOFOR	62	63	42	48
	Proches sites CATAENAT	25	24	11	14
	Milieu dominant	milieu forestier (feuillus + conifères) = 100 %	milieu forestier (feuillus + conifères) = 96 %	milieu forestier (feuillus + conifères) = 93 %	milieu forestier (feuillus + conifères) > 76 %
Comparaison	280 sites communs (coordonnées géographiques et biotope identiques) 75 sites communs avec les mêmes mousses échantillonnées				
Mousses collectées	Espèces	5 mousses : Hylocomium splendens (Hs), Hypnum cupressiforme (Hc), Pleurozium schreberi (Ps), Pseudoscleropodium purum (Pp), Thuidium tamariscinum (Tt)			
	Ordre de collecte	Pp > Hc > Tt > Ps > Hs	Pp > Hc > Tt > Ps > Hs	Ps > Pp > Hs > Hc > Tt	Ps > Hs > Hc > Pp > Tt
	Fréquence de collecte	Hc (50,1%) > Pp (32,1%) > Tt (13,8%) > Ps (2,2%) > Hs (1,8%)	Pp (52%) > Hc (28%) > Tt (14%) > Hs (3,5%) > Ps (2,5%)	Pp (56%) > Ps (18%) > Hc (18%) > Tt (4,5%) >Hs (3,5%)	Hc (32,5%) > Sp (30%) > Ps (22%) > Hs (9%) > Tt (6,5%)
Comparaison	Fréquence de collecte des espèces variable				
Récolte	Période de récolte	2 mois (mai - juin 2011)	2 mois (avril - mai 2006)	4 mois (juillet - octobre 2000)	9 mois (avril - décembre 1996)
	Collecteurs	7 collecteurs formés et rémunérés	7 collecteurs formés et rémunérés	7 collecteurs formés et rémunérés	~40 collecteurs bénévoles
	Conditionnement	double emballage - sacs plastiques étanches - tri rapide après réception (échantillons humides)	double emballage - sacs plastiques étanches - tri rapide après réception (échantillons humides)	triple emballage - sacs plastiques étanches - conservation au frais - tri rapide après réception (échantillons humides)	emballage unique - sacs plastiques perforés - conservation au sec - tri sans condition de rapidité (échantillons secs)
Comparaisons	Temps, période de collecte et mode de conditionnement différents				
Préparation avant analyse	Nettoyage	gants	gants	gants + pince en plastique	gants + pince en plastique
	Tri et sélection pour analyse	brin entier (parties vertes et brunes)	brin entier (parties vertes et brunes)	brin entier mais élimination de l'apex (parties vertes et brunes)	fraction apicale des brins (parties vertes)
	Broyage	broyeur automatique non contaminant	broyeur automatique non contaminant	broyeur automatique non contaminant	manuel (mortier en agate)
	Séchage	Séchage à T°C ambiante en salle blanche avant broyage	40° C pendant 24 h avant broyage	40° C pendant 24 h avant et après broyage	40° C pendant 24 h avant broyage
	Stockage	double emballage dans des sachets plastiques - barils étanches et opaques	double emballage dans des sachets plastiques - barils étanches et opaques	double emballage dans des sachets plastiques - barils étanches et opaques	emballage unique - boites plastiques - obscurité
Comparaison	Modes de broyage et de sélection des brins différents				

		campagne 2006	campagne 2006	campagne 2000	campagne 1996
Prestataire	Nom	USRAVE - INRA Bordeaux / SADEF	Micropolluants Technologie	LISA	LPS
	Laboratoire	public / privé	privé	universitaire	universitaire
Comparaisons	Délais de rendu des résultats différents				
Minéralisation	Technique	pots à digestion + étuve + HNO_3 + H_2O_2	pots à digestion + four micro-ondes + HNO_3 + H_2O_2	pots à digestion + étuve + HNO_3 + H_2O	pots à digestion + four micro-ondes + HNO_3 + HF + H_2O_2
	Masse d'échantillon	~ 250 mg mousse	~ 500 mg mousse	~ 60-80 mg mousse	~ 70 mg mousse
	Conditions			134 ° C, 15 h	Jusqu'à évaporation des acides
Comparaisons	Techniques de minéralisation différentes				
Eléments	demandés par l'Europe	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn, N	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V, Zn + N, Sb	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V, Zn	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn
	complémentaires	B, Ca, Co, Mg, Mn, Mo, Na, P, K, S	Al, Ca, Na + Cs^{137}	Al, Ba, Ca, Co, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Rb, Sr	Al, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cs, Eu, I, K, La, Mg, Mn, Na, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Th, W + Cs^{137}
Comparaisons	13 éléments demandés par l'Europe : Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, N, Ni, Pb, Sb, V, Zn				
Analyses	ICP-AES	Al, B, Ca, Cu, K, Mg, Na, P, S, Zn	Ca, Na	Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, V, Sr, Zn	
	ICP-MS	As, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Mo, Pb, Sb, V	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn		Cd, Cu, Ni, Pb
	INAA				Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hg, I, K, La, Mg, Mn, Na, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Th, V, W, Zn
	SAA - VF	Hg	Hg	Hg	
	méthode Dumas	N	N		
Comparaisons	Techniques de dosage et calcul des incertitudes différents				

Annexe III : Analyse des éléments métalliques hors mercure

I. Gestion des échantillons

A la réception des échantillons au laboratoire, l'intégrité du colis et sa correspondance avec le bon de commande sont vérifiés. La traçabilité des échantillons est assurée par une codification dès leur arrivée. Un code interne au laboratoire (N° Labo) qui s'incrémente sur une année est attribué à chaque échantillon. La désignation complète de chaque échantillon est saisie dans un Système de Management et d'Information de Laboratoire (LIMS). Le LIMS permet d'assurer la traçabilité de l'échantillon au cours de toutes les étapes de l'analyse. La désignation des échantillons comporte : la date de réception au laboratoire, l'identité du client (MNHN) et les identifiants donnés par le client à chaque échantillon et fournis avec chaque envoi (Réf. Client).

Le numéro d'échantillon de laboratoire va suivre l'échantillon tout au long de sa vie dans le laboratoire :
• sur l'étiquette accolée à l'échantillon
• sur les feuilles de suivi de paillasses
• sur les contenant de l'échantillon et de son minéralisât (tubes, fioles jaugées)
• sur les listings en sortie des appareils de mesure
• sur le rapport d'analyse

Les échantillons sont regroupés en séries d'analyse un numéro de série appelée aussi numéro de dossier est attribué. Les échantillons sont traités en regroupant systématiquement deux séries d'analyse : 44 échantillons inconnus et 4 échantillons de référence (Ps_Int, MOSS M2, MOSS M3, NIST 1573a)

Sur chaque échantillon de mousse représentant environ 1 gramme de poudre, une mesure du taux d'humidité (100 mg) (perte en eau à 40°C et à 103°C) et une analyse élémentaire (250 mg) sont réalisées selon le protocole décrit ci-dessous.

II. Détermination du taux d'humidité (perte en eau à 40°C et 103°C)

Cette mesure permet d'exprimer les résultats par rapport à une déshydratation partielle (perte en eau à 40°C) puis par rapport à un échantillon exempt d'humidité résiduelle (perte en eau à 103°C).

Le protocole de mesure suivi par l'INRA - USRAVE de Bordeaux se compose selon les étapes suivantes :
• Une capsule est prise dans l'armoire séchante et pesée sur une balance de précision 1 mg.
• Environ 100 mg d'échantillon sont transférés à l'aide d'une spatule dans la capsule ;
• la masse de l'échantillon et de la capsule de porcelaine sont pesées sur une balance de précision 1 mg;
• la capsule est introduite à l'étuve préalablement réglée à 40 +/- 5°C pendant 24 heures ;
• la capsule est sortie de l'étuve, et mise à refroidir à température ambiante dans un dessiccateur dans lequel le vide est fait pendant au moins 5 minutes. La capsule en porcelaine est alors pesée ;
• La capsule est transférée à l'étuve préalablement réglée à 103 ± 5°C pendant 24 heures ;
• la capsule est sortie de l'étuve, et mise à refroidir à température ambiante dans un dessiccateur dans lequel le vide est fait pendant au moins 15 minutes. La capsule en porcelaine est alors pesée ;

Les diverses pesées sont réalisées à l'aide d'une balance analytique raccordée au système métrique international). Des vérifications régulières sont effectuées :
- une vérification journalière à l'aide de masses de travail,
- une vérification annuelle à l'aide de masses de référence est réalisée par un organisme accrédité COFRAC.

III. Protocole d'analyse utilisé par le laboratoire

III.1. Généralités sur le dosage des éléments traces

Le dosage des éléments dits traces, c'est-à-dire présentant lors de l'analyse à des concentrations de l'ordre du ppb ou ppt, nécessite des conditions opératoires très strictes pour limiter au maximum les contaminations ou les pertes en éléments. Ces procédures impliquent les points suivants :
- l'eau utilisée est de l'eau distillée après avoir été bi-permutée. La conductivité de l'eau est contrôlée pour être supérieur à 0,7MΩ. Tous les réactifs utilisés pour les analyses sont de qualité analytique.

- toutes les manipulations des échantillons ou du matériel intervenant dans la chaîne analytique sont réalisées avec des gants non poudrés.
- tous les appareils de mesure (ICP-AES et ICP-MS) sont disposés dans une salle climatisée afin de limiter les dérives liées à des variations de température et équipées d'un système d'introduction d'air filtré afin de limiter la présence de poussières

III.2. Minéralisation des échantillons

La minéralisation des échantillons consiste, dans un pot à digestion étanche, à attaquer en milieu acide une aliquote de 250 mg de poudre de mousse. La minéralisation est faite à l'aide d'un automate de minéralisation Autoblock de marque Environnemental Express.

Le protocole employé se compose des étapes suivantes :

III.2.1. Attaque acide des échantillons

Dans chaque tube à digestion en polypropylène jetable sont introduits environ 250mg de mousse (précision de la balance = 1 mg). L'autobloc délivre un mélange à 65 % d'acide nitrique ultrapur (2.5mL HNO_3) et 35 % de peroxyde d'hydrogène (5ml H_2O_2). Puis, les tubes sont bouchés avec des bouchons à vis.

La première étape du programme de minéralisation est une prédigestion à température ambiante pendant 840 minutes soit 14 heures. Puis les tubes sont chauffés. Le programme de traitement thermique est le suivant :
• 45°C pendant 35 minutes
• 65°C pendant 35 minutes
• 95°C pendant 60 minutes
• refroidissement à température ambiante.

Après minéralisation, le minéralisât est filtré sur filtre sans cendres dans une fiole de 50ml de classe A. Le contenu des tubes à digestion est rincé à l'eau bi-permuté et distillée, et complété jusqu'à un volume final de 50 mL (trait de jauge). Les minéralisas sont transférés dans des tubes en polypropylène jetables et bouchés puis stockés à température ambiante jusqu'à l'analyse.

III.2.2. Séquence de minéralisation

Chaque série de minéralisation, composée de 54 pots à digestion et comprend :
- 3 blancs réactifs (échantillon ayant suivi le protocole de minéralisation précédemment décrit en l'absence de matrice)
- 44 échantillons de mousses inconnus
- 3 échantillons de contrôles (NIST 1547)
- 4 échantillons de référence (Ps_Int, MOSS M2, MOSS M3, 1573a)

III.3. Analyse par ICP-MS

Le dosage des éléments As, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Mo, Pb, Sb, V est effectué par Spectrométrie de Masse Couplé à un Plasma In2uctif (ICP-MS). L'appareil utilisé est un Serie X 2 de Thermo Fisher.

III.3.1. Etalonnage

L'ICP-MS est calibré par étalonnage externe, à partir de solutions multiélémentaires réalisées tous les 6 mois. L'USRAVE utilise des étalons de marque " Merck ou Baker " pour préparer ses gammes. La préparation met en œuvre, outre l'étalon, de l'eau distillée et de l'acide nitrique de qualité analytique, la concentration finale en acide est de 5% (V/V). Toutes les gammes sont préparées par pesées, ce qui garantit une grande précision dans la définition des points de gamme. Chaque type de solution est placé dans une fiole en polyéthylène haute densité marquée aux concentrations correspondantes de façon définitive. Les gammes étalons sont multi élémentaires. Les gammes étalons font l'objet de deux types de contrôle : comparaison avec des solutions issues d'échantillons de composition certifiée, comparaison des performances instrumentales dans le temps (émission ou absorption), comparaison avec le lot d'étalons

d'une gamme précédente. Ces contrôles sont conservés ce qui permet de dépister d'éventuelles dérives instrumentales.

Pour chaque échantillon, 3 lectures sont réalisées (la lecture est faite par piquage dans le tube de dilution), la valeur finale étant la moyenne des 3 lectures.
Pour s'assurer de la stabilité de l'appareil, un étalon interne (Rh) est utilisé. La procédure d'étalonnage interne implique l'addition automatique d'étalons de concentration connue à chaque échantillon permettant le suivi de la bonne marche de l'appareil et la correction des dérives.

III.3.2. Séquence d'analyse

Une séquence d'analyse comprend 63 échantillons, composés de :
- 5 solutions d'étalonnage
- 3 blancs de rinçage
- 3 blancs de minéralisation
-1 échantillon de contrôle (NIST 1547)
- 4 échantillons de référence (Ps_Int, MOSS M2, MOSS M3, 1573a)
- 20 échantillons inconnus de mousses
- 1 échantillon de contrôle (NIST 1547)
- 24 échantillons inconnus de mousses
-1 échantillon de contrôle (NIST 1547)
- 1 blanc de rinçage

III.3.3. Validité des résultats

La valeur fournie par l'appareil est validée par l'opérateur après construction des cartes de contrôle pour les blancs de minéralisation et pour les échantillons de contrôle.

III.3.4. Traitement des résultats

Les résultats sont traités de façon automatisée par le LIMS. Un facteur de dilution est appliqué pour transformer la concentration en éléments dans la solution ($\mu g.L^{-1}$), relevée en sortie d'ICP-MS, en valeurs de concentration dans la mousse ($\mu g.g^{-1}$) :

$$\text{Concentration } (\mu g/g) = \frac{\text{Concentration } (\mu g/L) \times \text{Volume final de la solution } (L)}{\text{Poids de l'échantillon de mousse } (g)}$$

III.4. Analyse par ICP-AES

Le dosage de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, S, et Zn est effectué par Spectrométrie d'Emission Atomique de Plasma d'argon à Couplage Inductif (ICP-AES), méthode la mieux adaptée à la mesure de ces éléments.
Le Fer devait être analysé par ICP-AES. Or à l'issue de la première série d'analyse, il est apparu que l'analyse de l'isotope 57 par ICP-MS fournissait de meilleurs résultats. Aussi, l'ensemble des échantillons a été analysé en ICP-MS (contrairement à ce qui avait été définit dans l'offre de marché publique).

III.4.1. Caractéristiques opératoires et étalonnage

Les appareils utilisés sont des ICP-AES Varian 725ES et VISTA Pro (gaz vecteur : Argon). L'ICP-AES est calibrée par étalonnage externe, à partir de solutions multiélémentaires réalisées par pesée tous les 6 mois. Pour chaque échantillon 3 lectures sont réalisées (la lecture est faite par piquage dans le tube contenant l'échantillon), la valeur finale étant la moyenne des 3 lectures.

III.4.2. Séquence d'analyse multiélémentaire

Une séquence d'analyse comprend 72 échantillons, composés de :
- 6 étalons externes
- 3 blancs de minéralisation

-1 échantillon de contrôle (NIST 1547)
- 4 échantillons de référence (PS_Int, MOSS M2, MOSS M3, 1573a)
- 12 échantillons inconnus de mousses
- 6 étalons externes
- 3 échantillons inconnus de mousses
-1 échantillon de contrôle (NIST 1547)
- 16 échantillons inconnus de mousses
- 6 étalons externes
- 13 échantillons inconnus de mousses
-1 échantillon de contrôle (NIST 1547)

A chaque Séquence d'analyse est associé un numéro délivré par l'appareil. Ce numéro est associé au numéro de dossier.

III.4.3. Validité des résultats

La valeur fournie par l'appareil est validée par l'opérateur après construction des cartes de contrôle pour les blancs de minéralisation et pour les échantillons de contrôle.

III.4.4. Traitement des résultats

Un facteur de dilution est appliqué pour transformer la concentration en µg/L de solution (relevée en sortie d'ICP) en µg/g de mousse, suivant l'équation :

$$\text{Concentration (µg/g)} = \frac{\text{Concentration (µg/L) x Volume final de la solution (L)}}{\text{Poids de l'échantillon de mousse (g)}}$$

IV. Validation des résultats

L'USRAVE utilise trois logiciels pour le contrôle de la qualité. Un logiciel dédié au suivi des échantillons LIMS associé à UtilQual pour la réalisation des cartes de contrôle et un logiciel de gestion de laboratoire GQLab dédié au suivi de moyens mis en œuvre pour assurer la qualité du résultat :

LIMS
Il assure la traçabilité des échantillons tout au long de la chaîne analytique du devis à la facture en passant par toutes les étapes de l'analyse. Il permet d'effectuer toutes les opérations de calcul et d'édition des résultats. Les appareils de mesure physico-chimiques sont en lien avec Starlims via un logiciel de mise en forme des résultats : Utilqual. Aucune saisie de donnée n'est réalisée à la main.

UtilQual
Les données provenant des appareillages de mesure sont traitées dans le logiciel UtilQual. Il établi deux cartes de contrôle, pour chaque série d'analyse, à partir des échantillons de contrôles insérés parmi les échantillons inconnus au début au milieu et en fin de série. Une carte de contrôle pour l'échantillon de contrôle (végétal de concentration connu en éléments ayant subi la totalité des manipulations analytiques depuis la prise d'essai) et une carte de contrôle sur un blanc (réalisé dès la prise d'essai). Le technicien en charge de l'analyse a la responsabilité, à la vue des cartes de contrôle et des conditions de réalisation des analyses, de valider ou non les résultats. Les limites de contrôle pour les échantillons de contrôle sont fixées à +/- 10 % de la valeur cible. Les valeurs moyennes et écart type des blancs sont comparées aux valeurs habituellement obtenues. Si les résultats ne sont pas validés, l'analyse est refaite. Si les résultats sont validés alors, le logiciel UtilQual met en forme les résultats pour qu'ils puissent être transférés dans le LIMS.

GQLab
C'est un logiciel qui est développé à l'USRAVE. Il permet d'assurer la gestion documentaire, la gestion des stocks, les suivis des matériels, le suivi des personnels et de leur formation, le suivi des essais interlaboratoires, le suivi des actions menées dans l'unité (correctives, préventives), le suivi des réclamations clients et fournisseurs, la mise en forme des données de validation de méthode et le calcul des coûts d'analyse.

Remarque : Attendu que la mesure de la perte en eau à 40°C et l'expression des valeurs de concentrations

pour les différents éléments à cette température n'est pas un processus routinier établi avec les logiciels, une adaptation de la procédure a été nécessaire afin de répondre à notre demande. Cette adaptation a conduit à quelle que erreurs dans le rendu des résultats qui ont été corrigées.

IV.1. Limite de détection et de quantification

Validation de méthode

Le laboratoire n'utilise pas de méthode normalisée pour la réalisation de ses essais, car celles-ci n'existent pas pour son domaine de compétences. Le laboratoire développe, ou adapte ses méthodes. Toutes les méthodes employées en routine dans l'unité sont validées suivant la norme NF-T 90-210 lorsque la disponibilité d'échantillon de référence certifié et d'essais interlaboratoire le permettent.

Limites de quantification

Ces limites sont calculées en appliquant la norme NF-T 90-210 (paragraphe 5.2) et en référence au document 1133 du COFRAC. Elles sont définies par rapport aux concentrations en solution et sont ramenés à une valeur en $\mu g.g^{-1}$ ou $mg.g^{-1}$en utilisant les mêmes facteurs de dilution que pour les échantillons.

Le tableau ci-dessous synthétise les valeurs des limites de détection et de quantification relatives aux différents éléments analysés par INRA-USRAVE.

Tableau : Valeurs des limites de quantification

Elements	LdQ en $\mu g.g^{-1}$	Elements	LdQ en $\mu g.g^{-1}$
Al	9,60	Pb	0,16
As	0,05	Sb	0,04
Ca	24,2	V	0,08
Cd	0,02	Zn	1,40
Cr	0,05	S	14
Cu	1,60	Mn	4
Fe	3,80	Cl	1
Na	3	Mg	7
Ni	0,20	Mo	1,76

Expression des résultats

La valeur de concentration obtenue pour chaque échantillon est comparée à la valeur de la limite de quantification. Si :
- Valeur ≥ LdQ : la valeur est considérée comme quantifiable et est acceptée.
- Valeur < LdQ : la valeur est rejetée et est retenue comme valeur de concentration la valeur correspondant à la limite de quantification ; un signe "<" est appliqué devant la concentration ainsi recalculée pour préciser le caractère uniquement informatif de cette valeur.

IV.2. Justesse des résultats

Justesse

Selon la norme NF ISO 5725-1 4, la justesse est définie comme l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée.

La justesse est évaluée en utilisant d'une part les résultats des essais interlaboratoires auxquels l'USRAVE de Bordeaux participe (IPE, IAG, ICP Forest, SCL-LOC) sur une grande variété de matrices végétales et de niveaux de concentration. L'USRAVE calcule un Z-score à partir de la valeur moyenne et de l'écart type consensuel obtenue par agrégation des données fournies par l'ensemble des participants à l'essai interlaboratoire. Le suivi systématique de la justesse des analyses est assuré par le suivi de cartes de contrôle.

Incertitude

Les résultats d'analyses sont fournis avec une valeur de concentration et une valeur d'incertitude.
L'USRAVE détermine l'incertitude en s'appuyant sur la norme NF XP T90-220 par deux approches toutes deux validées au cours des audits de l'USRAVE par les auditeurs COFRAC :
- d'une part en utilisant les mesures de répétabilité et de reproductibilité issues des cartes de contrôle réalisées à partir d'un échantillon de maïs plante entière (V463 disponible à l'USRAVE)
- d'autre part en utilisant le biais entre les résultats par l'USRAVE à la valeur consensuelle obtenue par l'ensemble des participants lors des essais inter-laboratoires.

Dans les deux cas une valeur d'incertitude est générée. La valeur la plus forte est conservée, multipliée par deux et arrondie au multiple de cinq supérieur. Cette nouvelle valeur est appelée incertitude élargie et donne l'intervalle, autour de la valeur moyenne, dans lequel la valeur vraie de l'échantillon se trouve avec une probabilité de 95% (facteur d'élargissement 2). C'est cette valeur qui est fournie sur ses bulletins de résultats par l'USRAVE.

Annexe IV : Analyse du mercure

I. Gestion des échantillons

A la réception des échantillons au laboratoire, l'intégrité du colis et sa correspondance avec le bon de commande sont vérifiés. La traçabilité des échantillons est assurée par une codification dès leur arrivée. Un code interne au laboratoire (N° Labo) est attribué à chaque échantillon qui est chronologiquement reporté :
• dans le registre des échantillons (sont aussi notifiés : la date de réception au laboratoire, l'identité du client (MNHN) et les identifiants donnés par le client à chaque échantillon et fournis avec chaque envoi (Réf. Echantillon).
• sur l'étiquette accolée à l'échantillon
• sur la fiche d'enregistrement (elle accompagne l'échantillon durant les phases de préparation et d'analyse)
• sur la fiche en-tête du tableau de planification (il a pour rôle d'annoncer les échantillons au service technique et d'indiquer l'état d'avancement des différentes phases)
• sur les feuilles de suivi de paillasses (Cahier de suivi laboratoire)
• sur la fiche de résultat
• sur le rapport d'analyse

Sur chaque échantillon de mousse représentant environ 1 gramme de poudre, une mesure du taux d'humidité (300 mg) (perte en eau à 103°C) et une analyse élémentaire (100 mg) sont réalisées sur deux aliquotes différents.

II. Détermination du taux d'humidité (perte en eau à 103°C)

Cette mesure permet d'exprimer les résultats par rapport à un échantillon exempt d'humidité résiduelle (perte en eau à 103°C).

Le protocole de mesure suivi par SADEF se compose selon les étapes suivantes :
• Introduction d'un pèse filtre en verre dans l'étuve chauffée à 103 ± 5°C pendant au moins 30 minutes ;
• Sortie du pèse filtre refroidissement de ce dernier à température ambiante;
• Pesée d'un pèse filtre en verre à 0,1 mg prés.
• Ouverture du pèse filtre et transfert à l'aide d'une spatule d'environ 300 mg d'échantillon dans le pèse filtre; fermeture du pèse filtre.
• Pesée de la masse d'échantillon et du pèse filtre à 0,1 mg près ;
• Introduction du pèse filtre ouvert dans une étuve préalablement réglée à 103± 5°C pendant 24 heures ;
• Sortie du pèse filtre de l'étuve, fermeture du pèse filtre et refroidissement à température ambiant;

Les diverses pesées sont réalisées à l'aide d'une balance analytique raccordée au système métrique international (avec un écart maximum toléré de ± 0,1 mg). Des vérifications régulières sont effectuées :
- une vérification journalière simple de justesse à l'aide d'une masse de travail raccordée
- une vérification semestrielle complète à l'aide d'un jeu de masses étalon raccordées est réalisée par un organisme agréé COFRAC.

L'expression des valeurs de concentration en mercure dans l'échantillon par rapport à une déshydratation partielle (perte en eau à 40°C) n'a pu être effectuée par le Laboratoire SADEF. Aussi, conformément aux recommandations du laboratoire USRAVE de l'INRA de Bordeaux, et en accord avec le laboratoire SADEF d'Aspach-le-Bas, il a été considéré que les échantillons sont dans les mêmes conditions dans les deux laboratoires après étuvage à 103 ± 5°C. En partant de ce postulat, on peut appliquer aux valeurs de concentration en Hg fournies par le laboratoire SADEF (exprimées à 103 ± 5°C) un facteur de correction correspondant au rapport de la perte en eau à 40°C divisé par la perte en eau à 103 ± 5°C, et ce pour chaque échantillon.

III. Protocole d'analyse utilisé par le laboratoire

Le dosage du mercure est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique après génération de vapeurs froides. L'analyse est directement réalisée dans un analyseur élémentaire à partir de l'échantillon séché et broyé.

III.1. Principe

L'échantillon (prise d'essai : 100mg environ), pesée dans une capsule en nickel et introduit dans un four parcouru par un courant d'oxygène. Une première de montée en température assure la déshydratation de l'échantillon. La température du four est ensuite portée à 750°C provoquant une combustion oxydante de la matière organique. Le mercure est alors volatilisé sous forme d'oxydes de mercure qui sont forcé s au travers d'une cartouche de réduction provoquant la réduction des oxydes en mercure gazeux. Le flux de mercure gazeux produit pendant tout le temps de la calcination est fixé par un piège d'or laissé à température ambiante. Le piège d'or, chauffé à son tour brutalement, libère un flush de vapeur de mercure (vapeur froide de Hg) qui passe au travers d'une cellule de mesure en verre. La cellule est parcourue par un faisceau lumineux émis par une lampe mercure à cathode creuse. Les atomes de mercure présents dans la cellule absorbent le faisceau lumineux incident à la longueur d'onde de 254 nm. Cette absorption est proportionnelle à la concentration en atomes de mercure présents dans la vapeur. L'appareil est étalonné grâce à des solutions de mercure de concentration (2,5-5-7,5-10-12,5-15 ng de Hg) croissante dont on mesure la DO (densité optique). La fonction d'étalonnage DO = f(C) obtenue permet de calculer la concentration en mercure d'un échantillon inconnu mesuré à une certaine DO.
Un passeur automatique d'échantillon permet l'analyse automatique des échantillons.

III.2. Séquence d'analyse

Une séquence d'analyse type comprend :
• 1 blanc d'analyse (analyse d'une cuvette de nickel vide)
• 1 échantillon de référence certifié : NIST 1573a (feuille de tomate), BCR 61 (NIST, *Platihypnidium riparioides*, mousse aquatique);
• 15 échantillons de mousse.
• 1 échantillons de référence : Moss M2 , Moss M3, Ps_int .
• 15 échantillons de mousse
• 1 échantillons de référence : Moss M2 , Moss M3, Ps_int
• 1 blanc d'analyse

Le résultat est calculé par rapport à la prise d'essai engagée (100mg environ) et peut être calculé sur l'échantillon sec à 105°C en corrigeant avec l'humidité résiduelle.

IV. Validation des résultats

IV.1. Limite de détection et de quantification

Les valeurs de blancs d'analyse permettent de vérifier l'absence de contamination par les capsules. Ils doivent être inférieurs à une valeur convenue déterminé statistiquement sur l'analyse d'un grand nombre de blancs mesurés en condition de reproductibilité.
Les résultats obtenus sur une répétition des blancs d'analyses et sur une répétition d'un étalon de très faible concentration (proche de la limite de quantification supposée) permettent de déterminer la Limite de détection (LdD) et la limite de quantification (LdQ).

LdD = 3 x SD calculée sur la mesure de 10 blancs ;
LdQ = 10 x SD calculée sur la mesure de 10 solutions de très faible concentration.

La LdQ correspond à la teneur minimale qu'il est possible de quantifier avec une incertitude donnée (60%). La LdD correspond à la plus petite quantité qui peut être détectée mais sans qu'on puisse raisonnablement la quantifier. La réponse de l'appareil est suffisamment stable sans qu'il soit besoin de déterminer quotidiennement les LdD et LdQ. La LQ est vérifiée toute les semaines.

IV.2. Justesse des résultats

La justesse des mesures est évaluée par l'accord (corrélation) obtenu entre les teneurs d'échantillons de référence ou d'échantillons certifiés et les résultats mesurés pour ces mêmes échantillons avec la technique utilisée.
La justesse des mesures est validée à chaque série de mesure si les valeurs trouvées sur les échantillons certifiées passés dans la série correspondent aux valeurs attendues (moyenne des valeurs mesurées en condition de reproductibilité) aux tolérances prés (2xSD calculé en condition de reproductibilité)

Annexe V : Analyse de l'azote

I. Gestion des échantillons

A la réception des échantillons au laboratoire, l'intégrité du colis et sa correspondance avec le bon de commande sont vérifiés. La traçabilité des échantillons est assurée par une codification dès leur arrivée. Un code interne au laboratoire (N° Labo) qui s'incrémente sur une année est attribué à chaque échantillon. La désignation complète de chaque échantillon est saisie dans un Système de Management et d'Information de Laboratoire (LIMS). Le LIMS permet d'assurer la traçabilité de l'échantillon au cours de toutes les étapes de l'analyse. La désignation des échantillons comporte : la date de réception au laboratoire, l'identité du client (MNHN) et les identifiants donnés par le client à chaque échantillon et fournis avec chaque envoi (Réf. Client).
Le numéro d'échantillon de laboratoire va suivre l'échantillon tout au long de sa vie dans le laboratoire :
• sur l'étiquette accolée à l'échantillon
• sur les feuilles de suivi de paillasses
• sur les contenant de l'échantillon et de son minéralisât (tubes, fioles jaugées)
• sur les listings en sortie des appareils de mesure
• sur le rapport d'analyse

Les échantillons sont regroupés en séries d'analyse un numéro de série appelée aussi numéro de dossier est attribué. Les échantillons sont traités en regroupant systématiquement deux séries d'analyse : 44 échantillons inconnus et 4 échantillons de référence (Ps_Int, MOSS M2, MOSS M3, NIST 1573a)

Sur chaque échantillon de mousse représentant environ 1 gramme de poudre, une mesure du taux d'humidité (100 mg) (perte en eau à 40°C et à 103°C) et une analyse élémentaire (250 mg) sont réalisées selon le protocole décrit ci-dessous.

II. Détermination du taux d'humidité (perte en eau à 40°C et 103°C)

Cette mesure permet d'exprimer les résultats par rapport à une déshydratation partielle (perte en eau à 40°C) puis par rapport à un échantillon exempt d'humidité résiduelle (perte en eau à 103°C).

Le protocole de mesure suivi par l'INRA - USRAVE de Bordeaux se compose selon les étapes suivantes :
• Une capsule est prise dans l'armoire séchante et pesée sur une balance de précision 1 mg.
• Environ 100 mg d'échantillon sont transférés à l'aide d'une spatule dans la capsule ;
• la masse de l'échantillon et de la capsule de porcelaine sont pesées sur une balance de précision 1 mg;
• la capsule est introduite à l'étuve préalablement réglée à 40 ± 5°C pendant 24 heures ;
• la capsule est sortie de l'étuve, et mise à refroidir à température ambiante dans un dessiccateur dans lequel le vide est fait pendant au moins 5 minutes. La capsule en porcelaine est alors pesée ;
• La capsule est transférée à l'étuve préalablement réglée à 103 ± 5°C pendant 24 heures ;
• la capsule est sortie de l'étuve, et mise à refroidir à température ambiante dans un dessiccateur dans lequel le vide est fait pendant au moins 15 minutes. La capsule en porcelaine est alors pesée ;

Les diverses pesées sont réalisées à l'aide d'une balance analytique raccordée au système métrique international). Des vérifications régulières sont effectuées :
- une vérification journalière à l'aide de masses de travail,
- une vérification annuelle à l'aide de masses de référence est réalisée par un organisme accrédité COFRAC.

III. Protocole d'analyse utilisé par le laboratoire pour C et N

Le dosage de l'azote total dans les mousses est réalisé par combustion sèche selon la méthode Dumas. Effectué directement sur les échantillons broyés déhydratés à température ambiante, cette méthode ne nécessite aucune minéralisation préalable.
L'appareil utilisé est un Vario Macro de ELEMENTAR. Les gaz permettant l'analyse sont l'oxygène et l'hélium.

III.1. Principe

L'analyseur Vario Macro fonctionne sur le principe d'une combustion catalytique. L'échantillon à analyser est injecté dans un four à haute température et dans un milieu riche en oxygène. La combustion de l'échantillon produit les molécules suivantes: CO2, O2, H2O, NOx, SO2 et SO3 ainsi que des composés halogènes volatiles. La totalité des molécules traverse le tube de réduction. Celui-ci, par l'intermédiaire du tungstène réduit les NOx en N2. Le cuivre et la laine d'argent piègent respectivement l'oxygène et les halogènes volatiles. Les produits soufrés sont quant à eux piégés sur le tungstène en formant des liaisons métalliques.

En sortie du tube de réduction, les molécules présentes dans le flux gazeux sont: N2+CO2+H2O+He. Ces molécules, véhiculées par le gaz vecteur (hélium) sont dirigées vers le détecteur thermoconductif (type catharomètre). Le CO2 et l'H2O sont piégés sur des tamis moléculaires tandis que l'azote traverse le détecteur. L'azote traversant le détecteur provoque une variation de conductivité. Cette variation est intégrée, quantifiée et correspond à la quantité d'azote contenue dans l'échantillon. Dès que la quantification de l'azote est terminée, le tamis moléculaire CO2 monte en température, les molécules de CO2 sont desorbées, véhiculées vers le détecteur pour y être quantifiées.

III.2. Pré réglage de l'appareil avant analyse

Pour l'analyse des blancs, une masse de 1g dans l'appareil est entrée dans l'appareil (avec passeur vide). Le réglage de l'appareil débute dès lors que l'aire du pic mesurée est inférieure à 500 pour l'azote et inférieur à 200 pour le carbone.

III.3. Réglage de l'appareil

Pour le réglage de l'appareil, 3 échantillons de V463 (entre 150mg et 200mg) pour l'azote et de 3 échantillons d'acide glutamique (100mg) pour le carbone sont pesés dans des capsules en étain sur une balance préalablement contrôlée. Après analyse de ces six échantillons, le « daily factor » est calculé grâce au logiciel (**Vario EL**). Ce paramètre doit être recalculé avant chaque série analytique, ceci afin de recaler le détecteur en fonction des conditions (température, pression atmosphérique, humidité ambiante). Ces facteurs doivent être compris entre 0.95 et 1.05, ils seront rentrés dans les paramètres pour chaque échantillon.

III.4. Caractéristiques opératoires et étalonnage

Environ 100 mg de mousse est pesé dans une capsule en étain avant d'être introduit dans le passeur pour l'analyse (ainsi que pour les échantillons de contrôle).
Pour chaque analyse, la quantité d'azote présente dans l'échantillon est automatiquement calculée par report de l'aire du pic de l'échantillon, obtenue en sortie du catharomètre, sur une droite d'étalonnage. La teneur du blanc (réponse de l'appareil avec une capsule en étain vide) est retranchée automatiquement. A partir de la masse nominale de mousse introduite, la concentration en azote dans l'échantillon de mousse est directement fournie par l'appareil.

La droite d'étalonnage est tracée à partir de deux points de mesure :
- un blanc : une capsule d'étain vide
- un étalon : 7 mg d'EDTA (acide éthylène-diamine-tétraacétique) dont la teneur en azote total est certifiée.

L'étalonnage est réalisé en début d'analyse puis répété toutes les deux séries d'analyses (en moyenne 2 étalonnages par jour).

III.5. Séquence d'analyse

Une séquence d'analyse comprend 44 échantillons de mousse inconnus (+ échantillons de référence et de contrôle), composés de :
- 1 échantillon de référence (Nist 1547)
- 24 échantillons de mousse
- 1 échantillon de référence (Nist 1547)
- 20 échantillons de mousse et 4 échantillons de contrôle (Moss M2, Moss M3, Ps_int, Nist 1573a)
- 1 échantillon de référence (Nist 1547)

III.6. Validité des résultats

La valeur fournie par l'appareil est validée par l'opérateur après construction des cartes de contrôle pour les blancs et pour les échantillons de contrôle.

III.7. Traitement des résultats

Les résultats sont traités de façon automatisée par le LIMS.

IV. Validation des résultats

Trois logiciels pour le contrôle de la qualité sont utilisés. Le logiciel dédié au suivi des échantillons LIMS est associé à Utilqual, Gesqual et Starlims pour l'édition des résultats et la réalisation des cartes de contrôle.

LIMS
Il assure la traçabilité des échantillons tout au long de la chaîne analytique du devis à la facture en passant par toutes les étapes de l'analyse. Il permet d'effectuer toutes les opérations de calcul et d'édition des résultats. Les appareils de mesure physico-chimiques sont en lien avec Starlims via un logiciel de mise en forme des résultats : Utilqual. Aucune saisie de donnée n'est réalisée à la main.

UtilQual
Les données provenant des appareillages de mesure sont traitées dans le logiciel UtilQual. Il établi deux cartes de contrôle, pour chaque série d'analyse, à partir des échantillons de contrôles insérés parmi les échantillons inconnus au début, au milieu et en fin de série. Une carte de contrôle pour l'échantillon de contrôle et une carte de contrôle sur un blanc (réalisé dès la prise d'essai). Le technicien en charge de l'analyse juge de la validité de la série à la vue des cartes de contrôle et des conditions de réalisation des analyses.

Les limites de contrôle pour les échantillons de contrôle sont fixées à +/- 10 % de la valeur cible. Les valeurs moyennes et écart type des blancs sont comparées aux valeurs habituellement obtenues. Si la valeur moyenne de l'échantillon de référence est en dehors des limites de l'intervalle autorisé, la série ne peut pas être validée et elle doit être de nouveau analysée. Après validation, les résultats finaux sont fournis grâce au logiciel Starlims, qui tient compte des pesés effectuées et de l'humidité des échantillons.

IV.1. Limite de détection et de quantification

La méthode retenue pour le calcul de la limite de quantification repose sur la répétabilité de dix blancs de mesure (application de la norme AFNOR XP T 90-210 et en référence au document 1133 du COFRAC).
Pour une prise d'essai de 25 mg environ, la limite de quantification pour l'analyse de l'azote total est de 0,007 $g.Kg^{-1}$**.**

La valeur de concentration obtenue pour chaque échantillon est comparée à la valeur de la limite de quantification. Si :
- Valeur ≥ LdQ : la valeur est considérée comme quantifiable et est acceptée.
- Valeur < LdQ : la valeur est rejetée et est retenue comme valeur de concentration la valeur correspondant à la limite de quantification ; un signe "<" est appliqué devant la concentration ainsi recalculée pour préciser le caractère uniquement informatif de cette valeur.

IV.2. Justesse des résultats

Justesse

Selon la norme NF ISO 5725-1 4, la justesse est définie comme l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée.

La justesse est évaluée en utilisant d'une part les résultats des essais interlaboratoires auxquels l'USRAVE de Bordeaux participe (IPE, IAG, ICP Forest, SCL-LOC) sur une grande variété de matrices végétales et de niveaux de concentration. L'USRAVE calcule un Z-score à partir de la valeur moyenne et de l'écart type consensuel obtenue par agrégation des données fournies par l'ensemble des participants à l'essai

interlaboratoire. Le suivi systématique de la justesse des analyses est assuré par le suivi de cartes de contrôle (cf. III.1.4.b).

Incertitude

Les résultats d'analyses sont fournis avec une valeur de concentration et une valeur d'incertitude.
L'USRAVE détermine l'incertitude en s'appuyant sur la norme NF XP T90-220 par deux approches toutes deux validées au cours des audits de l'USRAVE par les auditeurs COFRAC :
- d'une part en utilisant les mesures de répétabilité et de reproductibilité issues des cartes de contrôle réalisées à partir d'un échantillon de maïs plante entière (V463 disponible à l'USRAVE)
- d'autre part en utilisant le biais entre les résultats par l'USRAVE à la valeur consensuelle obtenue par l'ensemble des participants lors des essais interlaboratoires.

Dans les deux cas une valeur d'incertitude est générée. La valeur la plus forte est conservée, multipliée par deux et arrondie au multiple de cinq supérieur. Cette nouvelle valeur est appelée incertitude élargie et donne l'intervalle, autour de la valeur moyenne, dans lequel la valeur vraie de l'échantillon se trouve avec une probabilité de 95 % (facteur d'élargissement 2). C'est cette valeur qui est fournie sur ses bulletins de résultats par l'USRAVE.

Annexe VI : Validité analytique des résultats

Tableau : Comparaison des valeurs de concentration métallique (µg.g^{-1}) mesurées sur le standard européen Moss M2 entre les campagnes de 2011, 2006, 2000 et 1996 et la valeur guide (Steinnes *et al.*, 1997) ; (*) pour N et Sb la valeur guide est issue de Harmens *et al.*, 2008 ; N : nombre de valeurs disponibles, moy. : moyenne arithmétique, σ : écart type.

	Moss M2														
	campagne 2011			campagne 2006			campagne 2000			campagne 1996			Steinnes *et al.*, 1997		
µg.g^{-1}	N	moy.	σ	N	moy.	σ	N	moy.	σ	N	moy.	σ	N	moy.	σ
Al	17	122	6	12	191,0	14,4	7	331	28	8	243	20	6	178	15
As	17	0,869	0,089	12	0,856	0,037				9	0,87	0,04	14	0,98	0,07
Cd	17	0,455	0,031	12	0,399	0,015	7	0,43	0,14	25	0,391	0,039	15	0,454	0,019
Cr	17	0,77	0,20	12	0,847	0,130	7	0,90	0,07	10	1,85	0,38	21	0,97	0,17
Cu	17	65,69	2,00	12	66,69	2,67	7	78,6	8,2	44	62,2	7,1	18	68,7	2,5
Fe	17	206	6	12	300,0	24,6	7	297	22	10	280	12	29	262	35
Hg	15	0,0550	0,0015	10	0,054	0,001	6	0,052	0,004				15	0,058	0,005
N*	17	9049	310	5	8316	112							10	8360	620
Ni	17	12,99	0,84	12	16,40	0,72	7	19,6	1,6	44	16	2,8	19	16,3	0,9
Pb	17	7,27	0,62	12	7,19	0,14	7	7,0	0,4	44	7,4	0,38	15	6,37	0,43
Sb*	17	0,153	0,012	12	0,165	0,022				10	0,197	0,032	12	0,185	0,02
V	17	1,30	0,08	12	1,42	0,06	7	1,58	0,12	8	1,17	0,2	20	1,43	0,17
Zn	17	33,2	1,1	12	30,55	1,48	7	37,9	5,8	10	35,2	1,1	17	36,1	1,2

Tableau : Comparaison des valeurs de concentration métallique (µg.g^{-1}) mesurées sur le standard européen Moss M3 entre les campagnes de 2011, 2006 et 2000 et la valeur guide (Steinnes *et al.*, 1997) ; (*) pour N et Sb la valeur guide est issue de Harmens *et al.*, 2008 ; N : nombre de valeurs disponibles, moy. : moyenne arithmétique, σ :écart type.

	Moss M3											
	campagne 2011			campagne 2006			campagne 2000			Steinnes *et al.*, 1997		
µg.g^{-1}	N	moy.	σ	N	moy.	σ	N	moy.	σ	N	moy.	σ
Al	17	111	6	32	163,5	11,2	6	259	8	5	169	10
As	17	0,094	0,017	32	0,097	0,018				11	0,105	0,007
Cd	17	0,114	0,010	32	0,067	0,007	6	0,11	0,01	17	0,106	0,005
Cr	17	0,64	0,20	32	0,577	0,071	6	0,44	0,06	25	0,67	0,19
Cu	17	3,49	0,24	32	3,62	0,18	6	3,6	0,8	20	3,76	0,23
Fe	17	108	8	32	161,0	8,0	6	164	10	18	138	12
Hg	7	0,0448	0,0011	30	0,041	0,001	6	0,039	0,002	11	0,035	0,004
N*	17	7480	275	10	6570	123				8	6810	520
Ni	17	1,13	0,25	32	0,99	0,04	6	1,4	0,2	15	0,95	0,08
Pb	17	3,80	0,28	32	3,60	0,07	6	3,2	0,6	19	3,33	0,25
Sb*	17	0,038	0,004	32	< 0,125					9	0,043	0,004
V	17	1,14	0,08	32	1,21	0,05	6	1,33	0,03	19	1,19	0,15
Zn	17	24,0	1,3	32	20,28	0,86	6	26,3	2,8	21	25,4	1,1

Tableau : Comparaison des valeurs de concentration métallique (µg.g^{-1}) mesurées sur le standard interne Ps_int entre les campagnes de 2011, 2006 et 2000.

	Ps_int								
	campagne 2011			campagne 2006			campagne 2000		
µg.g^{-1}	N	moy.	σ	N	moy.	σ	N	moy.	σ
Al	17	454	25	17	726,3	69,1	28	1091	90
As	17	0,148	0,031	17	0,207	0,019			
Cd	17	0,155	0,017	17	0,110	0,010	28	0,16	0,03
Cr	17	1,19	0,26	17	2,289	0,269	28	1,56	0,14
Cu	17	4,30	0,60	17	4,29	0,21	28	4,9	0,8
Fe	17	411	22	17	618,9	45,2	28	651	66
Hg	10	0,0583	0,0015	10	0,059	0,001	10	0,053	0,003
N	17	8998	380	17			28		
Ni	17	1,39	0,24	17	2,08	0,14	28	2,1	0,3
Pb	17	3,65	0,25	17	3,44	0,12	28	3,0	0,6
Sb	17	0,161	0,011	17	0,144	0,025			
V	17	1,46	0,11	17	1,91	0,10	28	2,41	0,20
Zn	17	47,8	2,1	17	40,80	2,08	28	55,3	6,1

Annexe VII : Conventions de présentation des résultats

I. Conventions de représentation

La médiane a été préférée à la moyenne car c'est un indicateur statistique complètement insensible à l'existence d'un certain nombre de valeurs anomales soit naturelles soit correspondant à des erreurs. De plus, elle reste toujours utilisable lorsqu'un certain nombre de dosages se trouvent être inférieure au seuil de détermination (limite de détection et limite de quantification), ce qui n'est pas le cas de la moyenne.

La normalité de la distribution est ajustée par un test de D'Agostino and Pearson. Suivant les éléments, la série de valeurs suit une distribution normale, log-normale ou non normale. La médiane est donc plus appropriée pour décrire la distribution que la moyenne arithmétique. La variabilité de la distribution est caractérisée par le coefficient de variation (CV exprimé en pourcent) calculé par le rapport entre l'écart type et la moyenne arithmétique. Bien que certaine distribution soit non normale, l'erreur induite sur la moyenne, influe aussi sur l'écart type.

II. Valeurs atypiques

Toute série de valeurs présente des valeurs dites extrêmes ou *outliers*, un minimum et un maximum. Toutefois, il n'existe pas de valeurs réglementaires, ou de toxicité auxquelles se référer pour juger si une valeur de concentration en élément dans les mousses est excessive ou non. Dès lors, décider qu'une valeur est excessive est parfaitement subjectif et il n'existe pas de règle universelle pour les différencier.

Dans le présent document, l'approche retenue pour la présentation des résultats repose sur la méthode Exploratory Data Analysis (Tukey 1977) ; méthode se basant sur la structure inhérente des données analysées et fournissant des informations sur l'étendue et la dissymétrie des données traitées, et conduisant à l'identification de valeurs dites atypiques. Ainsi, une valeur atypique correspond à toute valeur qui diffère de façon significative de la tendance globale des autres observations. Pour discriminer ces valeurs atypiques, un seuil d'atypicité est calculé en se basant sur l'intervalle interquartile ou distance interquartile (DIQ) qui se définie comme la différence arithmétique entre les percentiles 25 et 75 (1^{er} et $3^{ème}$ quartiles) (statistiques d'ordre jamais influencés par les valeurs extrêmes ou outliers). Ces outliers sont définis par rapport à un certain nombre de données et uniquement par rapport à la structure de ces données. Aussi, des valeurs de concentrations définies comme outliers par rapport aux données collectées dans une région, ne seront pas obligatoirement considérées comme outliers par rapport à l'ensemble des données collectées à l'échelle du territoire français.

Le seuil d'atypicité haut (extrémité de la moustache supérieure (*upper whisker*)), est définit en ajoutant au percentil 75 ($3^{ème}$ quartile) 1,5 fois la DIQ :

Seuil d'atypicité haut = percentile 75 + 1,5 x (percentile 75 - percentile 25)

Toute valeur supérieure à ce seuil est définie comme étant un *outlier* haut (*upper outliers*).

De même, le seuil d'atypicité bas (extrémité de la moustache inférieure (*lower whisker*)) est définit en soustrayant au percentil 25 (1^{er} quartile) 1,5 fois la DIQ :

Seuil d'atypicité bas = percentile 25 - 1,5 x (percentile 75 - percentile 25)

Toute valeur inférieure à ce seuil est définie comme outlier bas (*lower outliers*).

La valeur de 1,5 est selon Tukey une valeur pragmatique qui a une raison probabiliste. Si une variable suit une distribution normale, alors la zone délimitée par la boîte et les moustaches devrait contenir 99,3 % des observations. On ne devrait donc trouver que 0,7 % de valeurs atypiques. Si le coefficient vaut 1, la probabilité serait de 0,957 et elle vaudrait 0,999 si le coefficient est égal à 2. Pour Tukey, la valeur de 1,5 est donc un compromis pour retenir comme atypiques assez de valeurs mais pas trop (Monique Le Guen, 2002).

III. Représentation par les boites à moustaches

La boîte à moustaches est une représentation graphique de la distribution d'une série de valeurs (figure ci-dessous) (Le Guen 2002).

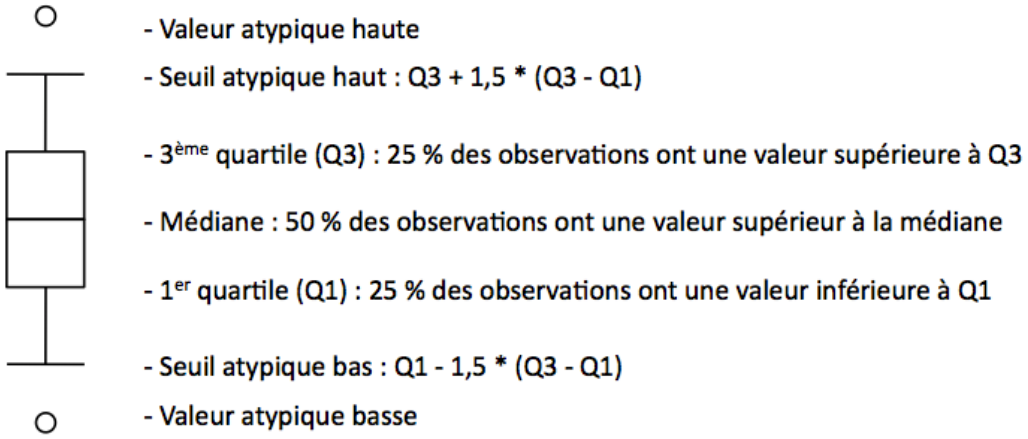


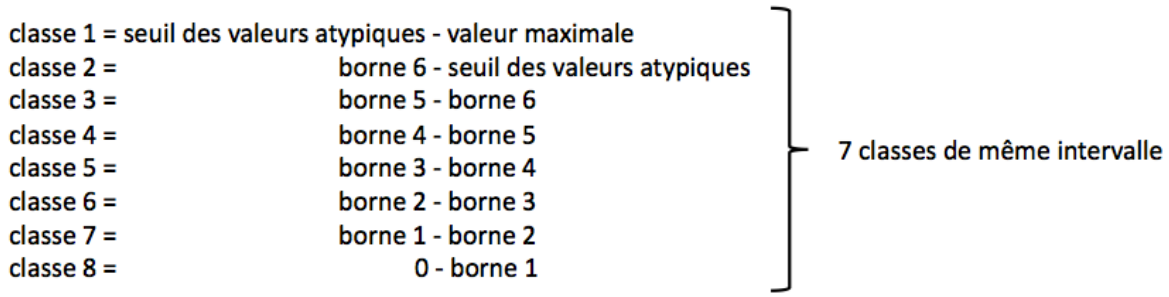
Figure : Signification des symboles du diagramme de boîte à moustaches

Remarque : Selon la distribution des valeurs, il se peut qu'aucune valeur atypique basse ou haute ne puisse être caractérisée. Dans ce cas, la valeur minimale ou maximale coïncide avec le seuil des valeurs atypiques.

Une valeur atypique est donc une valeur définie statistiquement par rapport à une certaine population et uniquement par rapport à la structure de cette population. Ainsi, une valeur qui s'avère atypique par rapport aux valeurs relevées dans une région, n'est pas forcément atypique par rapport à l'ensemble des données collectées au plan national. Dans la suite du document, des valeurs atypiques seront calculées pour chaque région, pour chaque campagne de prélèvement et pour l'ensemble des 4 campagnes de prélèvement.

IV. Représentation cartographique

Les valeurs de concentration en éléments dans les mousses sont cartographiées sous forme de cartes « point par point ». La distribution des valeurs de concentration est cartographiée selon huit classes de valeurs. Sept classes sur les huit présentent un même intervalle de concentration qui est égal à la valeur du seuil des valeurs atypiques divisé par sept (borne 1 = seuil des valeurs atypiques / 7 ; borne 2 = 2 x borne 1 ; …). La huitième classe caractérise l'ensemble des valeurs atypiques hautes de la distribution.



Pour les figures intitulées : « Cartes des teneurs en XXX dans les échantillons de mousses collectés au cours de la campagne 2011 du dispositif BRAMM », le jeu de données utilisé pour calculer le seuil des valeurs atypiques correspond aux 449 valeurs de 2011.

Pour les figures intitulées : « Cartes des teneurs en XXX dans les échantillons de mousses collectés au cours des 4 campagnes du dispositif BRAMM », le jeu de données utilisé pour calculer le seuil des valeurs atypiques correspond aux 2024 valeurs disponibles (2011 + 2006 + 2000 + 1996).

Annexe VIII : Statistiques élémentaires des 4 campagnes BRAMM

Tableau : Statistiques élémentaires des concentrations métalliques (µg.g^{-1}) dans les échantillons de mousses des campagnes 2011 et 2006 du dispositif BRAMM. (*) Les valeurs de concentration en azote sont exprimées en mg.g^{-1}. Figure entre parenthèse le nombre de valeurs inférieures à la limite de quantification ou de détection. Le seuil et le nombre de valeurs atypiques sont ici calculés pour chaque campagne prise indépendamment.

campagne 2011	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn	N*
Nb valeurs (< LQ)	449	449 (26)	449	449	449	449	449	449	449	449	449	449	449
Minimum (µg.g^{-1})	62	< 0,05	0,042	0,52	2,24	86	0,025	0,55	1	0,03	0,42	14,1	8
Quartile 1 (µg.g^{-1})	200	0,115	0,113	1,15	4,98	241	0,0552	1,25	2,36	0,082	0,92	24,3	12,2
Médiane (µg.g^{-1})	286	0,181	0,167	1,43	6,07	344	0,0663	1,75	3,3	0,114	1,25	30,8	14,5
Quartile 3 (µg.g^{-1})	450	0,299	0,227	1,85	7,5	520	0,0798	2,48	5,02	0,167	1,7	41,2	17,2
Maximum (µg.g^{-1})	2020	52,4	1,21	5,91	16,2	3540	0,1486	10,2	95,6	1,87	6,35	97,3	27,1
Seuil atypique (µg.g^{-1})	825	0,575	0,398	2,9	11,28	939	0,1167	4,33	9,01	0,295	2,86	66,6	24,7
Nb valeurs atypiques	23	40	32	8	11	26	8	10	29	22	22	14	2
CV %	71	602	68	39	32	73	29	54	138	85	57	40	24

campagne 2006	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn	N *
Nb valeurs (< LQ)	536	536	536 (13)	536	536	536	536	536	536	536 (393)	536	536	88
Minimum (µg.g^{-1})	148	0,070	< 0,025	0,19	2,23	144	0,041	0,49	1,07	< 0,125	0,71	7,63	6,21
Quartile 1 (µg.g^{-1})	472	0,223	0,073	1,24	4,72	436	0,067	1,45	3,03	< 0,125	1,61	21,04	10,15
Médiane (µg.g^{-1})	896	0,369	0,111	2,04	5,77	713	0,084	2,21	4,41	< 0,125	2,36	27,76	12,60
Quartile 3 (µg.g^{-1})	1786	0,617	0,163	3,45	7,28	1472	0,104	3,35	6,64	0,130	3,94	34,98	15,45
Maximum (µg.g^{-1})	9818	13,500	0,825	22,49	14,15	9320	0,219	18,40	60,11	0,803	21,47	142,6	21,80
Seuil atypique (µg.g^{-1})	3754	1,200	0,293	6,7	10,98	2944	0,159	6,03	12		7,37	54,85	21,80
Nb valeurs atypiques	37	57	26	31	16	34	12	28	41		32	25	0
CV %	96	152	71	82	33	97	32	69	80		79	48	28

Tableau : Statistiques élémentaires des concentrations métalliques (µg.g^{-1}) dans les échantillons de mousses des campagnes 2000 et 1996 du dispositif BRAMM. (*) Les valeurs de concentration en azote sont exprimées en mg.g^{-1}. Figure entre parenthèse le nombre de valeurs inférieures à la limite de quantification ou de détection. Le seuil et le nombre de valeurs atypiques sont ici calculés pour chaque campagne prise indépendamment.

campagne 2000	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Nb valeurs (< LD)	528		528	528	528	527	528	528	528		528	526
Minimum (µg.g^{-1})	157		0,04	0,16	2,2	123	0,028	0,7	1,0		1,04	13,4
Quartile 1 (µg.g^{-1})	687		0,15	1,02	5,2	415	0,057	1,7	4,2		2,15	30,8
Médiane (µg.g^{-1})	1156		0,20	1,69	6,4	654	0,070	2,3	5,7		2,89	40,6
Quartile 3 (µg.g^{-1})	1856		0,26	2,59	8,2	1029	0,087	3,1	8,0		4,30	61,6
Maximum (µg.g^{-1})	11731		1,36	15,45	28,4	7919	0,207	19,2	44,4		17,51	294,2
Seuil atypique (µg.g^{-1})	3533		0,42	4,90	12,3	1933	0,132	5,1	13,3		7,31	107,4
Nb valeurs atypiques	34		23	23	31	32	26	25	28		31	23
CV %	85		52	82	46	82	37	60	63		62	59

campagne 1996	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Nb valeurs (< LD)	510	505 (2)	509 (18)	511	510 (3)	511		409	510	511 (2)	510	511 (3)
Minimum (µg.g^{-1})	51	0,05	< 0,03	0,70	< 0,30	167		0,07	2,50	< 0,02	0,60	< 1
Quartile 1 (µg.g^{-1})	487	0,20	0,14	2,10	4,02	372		1,20	6,43	0,14	1,80	26
Médiane (µg.g^{-1})	787	0,30	0,20	3,16	5,30	549		1,94	8,80	0,20	2,46	32
Quartile 3 (µg.g^{-1})	1310	0,45	0,30	4,63	7,22	871		3,25	12,97	0,30	3,60	42
Maximum (µg.g^{-1})	14100	7,50	1,40	32,40	33,10	5900		21,08	106,77	1,46	17,00	120
Seuil atypique (µg.g^{-1})	2510	0,82	0,53	8,40	11,86	1560		6,30	21,85	0,51	6,30	66
Nb valeurs atypiques	33	39	27	36	22	35		21	42	39	38	17
CV %	115	133	66	85	51	86		94	85	76	68	42