

Les indicateurs biologiques, l'analyse par activation neutronique, et leurs applications à l'étude de la pollution atmosphérique par les métaux lourds

Les mousses, l'écorce des arbres, les lichens et d'autres matières peuvent révéler la nature et les sources probables de la pollution de l'environnement

par M. de Bruin

La contamination présente et future de l'environnement, chaque jour plus inquiétante, appelle un effort croissant de recherche expérimentale. Bien qu'ils ne soient qu'au début de leur utilisation, les indicateurs biologiques peuvent fournir des données très intéressantes sur les niveaux, la disponibilité et le cheminement de divers polluants.

L'information qu'ils recèlent s'obtient généralement par l'étude d'un organisme déterminé.

Une des méthodes appliquées consiste à examiner les changements de comportement de cet organisme, tels que son abondance, sa diversité, sa performance écologique ou sa morphologie. On peut aussi doser les concentrations de certaines substances dans les tissus de cet organisme. En ce qui concerne la première méthode, citons comme exemple la distribution des espèces de lichens qui servent d'indicateurs de la concentration de l'anhydride sulfureux, ainsi que le comportement de certaines espèces de poissons en fonction de la qualité de l'eau.

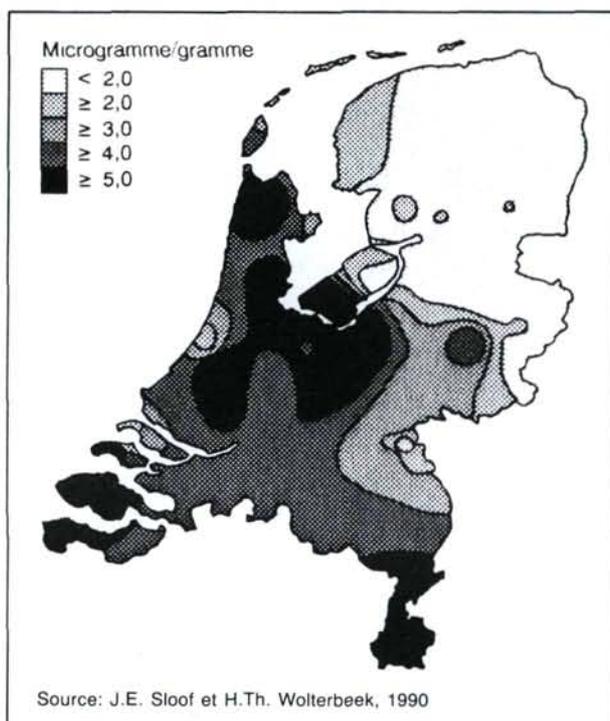
La seconde méthode se fonde sur les concentrations de substances à l'état de trace dans un organisme pour déterminer les concentrations ou la disponibilité de ces substances dans certains secteurs de l'environnement. C'est cette approche que nous allons examiner plus en détail par la suite. Nous nous occuperons en particulier de la «biodétection» de la pollution de l'air par les métaux lourds, et de l'importance, pour ces travaux, de l'analyse par activation neutronique instrumentale (AANI). Pour faire comprendre tout l'intérêt que présente la combinaison de la biodétection et de l'analyse par activation, nous examinerons certains résultats d'une étude faite récemment aux Pays-Bas.

Biodétection de la pollution atmosphérique

L'emploi de matières biologiques pour déterminer la pollution de l'air par les métaux lourds date d'une trentaine d'années. Depuis lors, toute une série de matières et d'organismes ont été proposés pour ce travail; ce sont les mousses, les lichens, l'écorce des arbres et les anneaux annuels, les aiguilles de pins, les feuilles, l'herbe, les fougères ou des spécimens de tissus animaux tels que les plumes, les poils et le foie.

Une comparaison fine des matières les plus communément utilisées a permis de conclure que ce sont les mousses et les lichens et, dans une moindre mesure,

Figure 1. Concentrations de cadmium dans *Parmelia sulcata*, aux Pays-Bas, 1986-1987



M. de Bruin est directeur de l'Institut interfaculté du réacteur, à l'Université de technologie de Delft, 2629 JB Delft, Pays-Bas. Il remercie M. J.E. Sloof et M. H.Th. Wolterbeek de leurs précieuses contributions à leurs entretiens. L'auteur se fera un plaisir de communiquer les références techniques complètes concernant cet article.

l'écorce des arbres qui sont les meilleurs indicateurs de la présence des métaux lourds dans l'atmosphère. Précisons néanmoins que nos connaissances sur les mécanismes de l'absorption et de la rétention des métaux par tous les bio-indicateurs utilisés sont encore insuffisantes. Il s'ensuit que l'on ne saurait déduire le rapport *quantitatif* qui s'établit entre la concentration de l'élément étudié dans l'indicateur et sa concentration dans le secteur correspondant de l'atmosphère. Par conséquent, si l'on ne procède pas à un étalonnage exhaustif dans toutes les circonstances pertinentes, l'étude de l'organisme, même le mieux adapté, ne fournira qu'une indication *qualitative* sur les concentrations atmosphériques en fonction du temps ou du lieu. C'est probablement pour cette raison que la plupart des publications traitant de la biodétection de la pollution atmosphérique mentionnent les rapports observés entre les concentrations de l'élément étudié dans l'indicateur biologique et les niveaux connus de la source. Les indicateurs biologiques, généralement utilisés dans des situations déterminées *a priori*, n'ont été que rarement appliqués dans des circonstances environnementales réelles.

Le programme de biodétection aux Pays-Bas

Un programme de biodétection de la pollution atmosphérique par les métaux lourds, à l'aide du lichen épiphyte *Parmelia sulcata*, a été lancé aux Pays-Bas en 1986. Le compte rendu détaillé et les résultats de cette étude qui faisait suite à une initiative antérieure de 1982 sont en cours de publication.

Des échantillons ont été prélevés en 250 points différents dans tout le pays. Les spécimens du lichen ont été séparés de leur support d'écorce, puis lavés, séchés et homogénéisés. Des parties aliquotes de 30-100 milligrammes de matière sèche ont été analysées à l'Institut de recherche interfaculté selon la méthode habituelle d'analyse par activation neutronique instrumentale, dont la procédure normalisée consiste en une irradiation de 30 secondes suivie d'une mesure 15 minutes plus tard; une deuxième irradiation de 4 heures suivie de deux mesures cinq jours et 20 jours plus tard respectivement. Dans un échantillon aliquote distinct, le plomb a été dosé par spectroscopie d'absorption atomique, après réduction à l'acide.

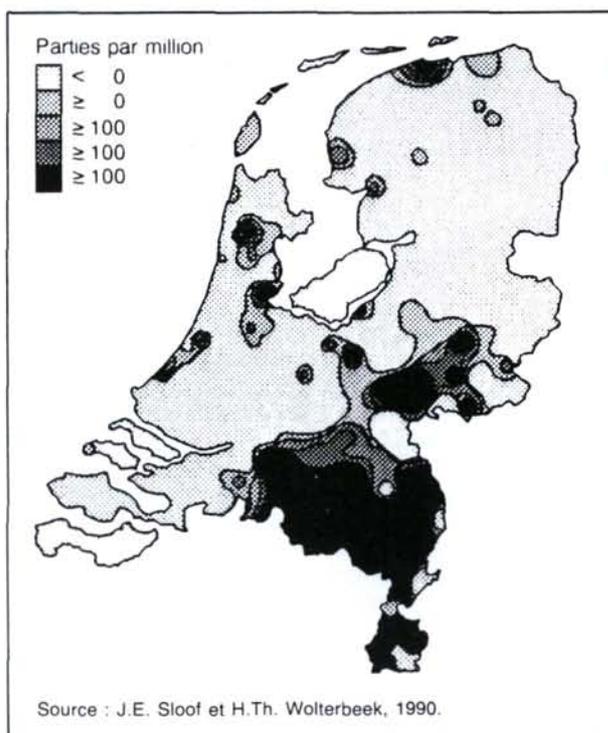
Deux méthodes d'interprétation des résultats ont été suivies. Selon la méthode directe, les concentrations de chaque élément trace ont été reportées sur une carte géographique (figure 1). On obtient ainsi une représentation directe des variations régionales de la pollution de l'air par ces éléments et, si l'on considère la direction des vents dominants, on peut connaître la position géographique des diverses sources. Toutefois, comme on pouvait s'y attendre, cette méthode de localisation ne donne des résultats valables que dans les situations peu compliquées où n'interviennent que quelques sources principales. L'étude de 1986, de même que celle de 1982, montre que cette seule approche ne donne pas de bons résultats dans le cas des Pays-Bas car il existe de nombreuses sources de pollution, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du pays.

Une autre méthode exploite l'information complémentaire dérivée des corrélations entre les concentra-

tions des différents éléments en cause. Les émissions de la plupart des sources contiennent plus d'un élément. Elles se composent d'un mélange d'éléments toxiques et non toxiques dont les concentrations relatives sont caractéristiques de chaque source. Les corrélations et les rapports constatés entre les concentrations de différents éléments peuvent donc donner des indications très utiles sur la nature des sources.

L'information pertinente peut être déduite des résultats des analyses par un traitement statistique spécifique à plusieurs variables aléatoires: l'analyse par facteurs de transformation de la cible (AFTC). D'après le schéma des concentrations observées dans le jeu d'échantillons, on peut déduire des corrélations par groupes d'éléments et déterminer les profils des concentrations associés (facteurs). On peut considérer ceux-ci comme des émissions (hypothétiques) à partir de la source de pollution. D'après la nature des éléments constituants et leurs rapports, on peut fort bien identifier les émissions hypothétiques à des matières émanant de sources réelles précises. On peut affiner l'identification en reportant sur une carte les contributions calculées des différentes émissions hypothétiques pour chaque point d'échantillonnage (figure 2). En combinant ainsi les schémas de concentration des éléments et leur répartition géographique, il est possible de déterminer les sources de pollution avec précision, même dans un environnement extrêmement complexe.

Figure 2. Contribution calculée des fonderies de zinc aux concentrations de cadmium, aux Pays-Bas



Cette carte, produite par ordinateur, montre la répartition géographique, aux Pays-Bas, de la contribution calculée des émissions supposées de cadmium par les fonderies de zinc et l'industrie électronique à la concentration totale dans *Parmelia sulcata*. Les maxima observés coïncident bien avec les groupements connus d'industries des métaux non ferreux dans le sud-est du pays.

Analyse des échantillons en biodétection

L'analyse des échantillons représente une grande part du travail de biodétection. Les diverses méthodes d'analyse énumérées ci-après sont couramment utilisées pour l'étude de la pollution atmosphérique par les métaux lourds: spectroscopie d'émission de plasma couplé par induction (SEPCI); spectroscopie d'absorption atomique (SAA); analyse par fluorescence X (AFX); analyse par émission X induite par des particules chargées (EXIP); analyse par activation neutronique instrumentale (AANI).

Le succès d'un programme de biodétection dépend essentiellement de la qualité des résultats des analyses. Pour choisir la méthode analytique qui convient, il faut tenir compte d'un certain nombre de considérations, notamment la possibilité d'analyser plusieurs éléments à la fois, la sensibilité, la justesse, le coût de l'opération, les caractéristiques nécessaires de l'échantillon et la disponibilité des moyens.

Possibilité d'analyse multiple. Lorsque l'on étudie la pollution atmosphérique par les métaux lourds, il est évident que l'analyse à laquelle on soumet les indicateurs doit viser essentiellement à déterminer les concentrations de ces éléments lourds. La bande de détection doit être le plus large possible afin de minimiser le risque de négliger un polluant inattendu. Dans la mesure du possible, la méthode d'analyse devrait permettre de détecter aussi la présence d'éléments non toxiques associés, car le schéma de leur concentration peut renseigner sur la nature et l'origine de certains polluants. Ces éléments peuvent aussi servir à déterminer les contributions de sources naturelles ou d'origine humaine distinctes.

Sensibilité. Le seuil de détection des métaux lourds doit être suffisamment bas pour que l'on puisse doser ces éléments au tout premier stade de la pollution. En outre, il faut disposer d'une large étendue de détection des éléments traces non toxiques dans la plupart des échantillons si l'on se propose d'utiliser la répartition de leurs concentrations pour localiser les sources. Les niveaux de sensibilité nécessaires peuvent être déduits des valeurs de la concentration des 34 éléments déterminés par analyse par activation neutronique instrumentale dans les lichens hollandais (tableau 2).

Justesse et précision. Les résultats des programmes de surveillance de l'environnement peuvent être à l'origine de mesures de protection souvent très onéreuses. Aussi faut-il que les méthodes d'analyse utilisées donnent des résultats précis. Or, lorsque l'on a recours aux indicateurs biologiques, la précision est limitée par les variations biologiques de la réponse de l'organisme indicateur, de sorte qu'il n'est pas nécessaire que la méthode analytique soit extrêmement précise en elle-même.

Coûts de l'analyse. Au cours d'un programme de biodétection, il est courant de prélever entre plusieurs centaines et plusieurs milliers d'échantillons. Il faut donc que la méthode d'analyse se prête à un travail en série et que les coûts soient acceptables comparés au coût total du programme. Les coûts élevés du prélèvement et de la préparation des échantillons, auxquels s'ajoutent les procédures administratives et l'interprétation des résultats, font qu'il est préférable d'adopter une méthode d'analyse qui permet de tirer le maximum d'informations des échantillons. En voulant trop économiser sur la méthode, on risque de dépenser beaucoup plus par ailleurs.

Caractéristiques nécessaires des échantillons. Certaines des matières communément utilisées pour la biodétection de la pollution atmosphérique peuvent être facilement digérées (ou dissoutes) avant d'être analysées. On peut donc utiliser des méthodes d'analyse pour échantillons solides aussi bien que pour échantillons liquides. Toutefois, lorsqu'il s'agit de matières végétales, l'échantillon doit être soumis à un traitement à la fois délicat et d'assez longue durée qui assure sa destruction complète. De plus, les lichens contiennent le plus souvent des particules minérales, ce qui rend leur destruction encore plus compliquée. Il est donc préférable, dans ce cas, de choisir une méthode d'analyse non destructive.

Disponibilité. La méthode à choisir doit être bien au point et avoir fait ses preuves, afin que les travaux d'analyse puissent être planifiés à l'avance en même temps que les autres activités du projet. Les moyens à prévoir devraient être suffisants pour le volume de travail que soutient un programme de surveillance. En outre, la communication doit être assurée entre le personnel extérieur qui prélève les échantillons et les analystes, afin que la collecte et la préparation des échantillons soient bien menées.

Comparaison des méthodes analytiques

Choisir une méthode analytique n'est pas chose facile. De surcroît, les circonstances locales — savoir par exemple si l'on peut disposer de telle ou telle installation ou y accéder facilement — seront un facteur déterminant du choix. La comparaison des méthodes que nous présentons ici (tableau 1) doit être considérée comme une façon personnelle de voir les choses et ne prétend pas donner une appréciation détaillée et absolue, ou généralement valable, des diverses méthodes.

Tout bien considéré, la SEPCI semble le meilleur choix lorsque la matrice peut être aisément dissoute. Cependant, l'AANI est préférable lorsque l'on a affaire à des matières difficiles, tels les lichens, qui exigent un traitement destructeur laborieux qui coûte cher et peut nuire à la justesse.

La SAA ne peut s'appliquer fondamentalement qu'à un seul élément à la fois et ne peut donc être choisie que pour les situations bien établies où le programme ne vise qu'un ou deux éléments. En effet, si l'on veut doser un plus grand nombre d'éléments, il faut procéder à autant d'analyses

consécutives, ce qui peut aisément rendre le coût de l'échantillon prohibitif. Quant à l'AFX, son principal facteur limitatif est la sensibilité. Enfin, l'EXIP est essentiellement une méthode à microfaisceau et ne convient pas à une analyse précise de matières en vrac.

Tableau 1. Possibilités des méthodes analytiques applicables en biodétection de la pollution de l'air par les métaux lourds

Méthode	Avantages et inconvénients					
	Possibilité d'analyse multiple	Sensibilité	Justesse et précision	Coûts	Caractéristiques des échantillons	Disponibilité
SEPCI	+	+	+	+	+/-	+
SAA	-	+	+	+	+/-	+
AFX	+	-	+	+	+	+
EXIP	+	+/-	+/-	-	+	+/-
AANI	+	+	+	+/-	+	+/-

SEPCI = Spectroscopie d'émission de plasma couplé par induction.

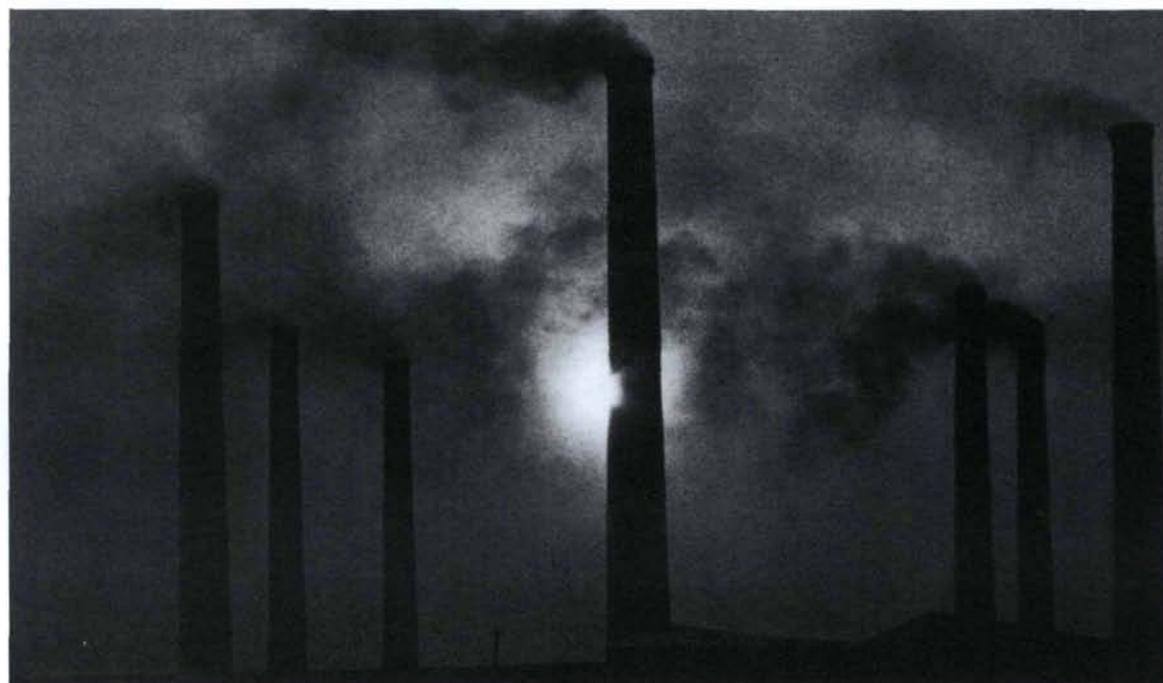
SAA = Spectroscopie d'absorption atomique.

AFX = Analyse par fluorescence X.

EXIP = Analyse par émission X induite par des particules chargées.

AANI = Analyse par activation neutronique instrumentale.

Dans de nombreux pays, on étudie de plus en plus les sources et les voies de diffusion de la pollution atmosphérique.



Perspectives

Quelques résultats

Au cours de l'étude de 1986, on a pu couramment observer la présence de 34 éléments dans les échantillons de lichen (*tableau 2*). Le traitement statistique mentionné ci-dessus a été appliqué aux concentrations de 20 éléments choisis et a produit 10 «facteurs» d'émissions hypothétiques (*tableau 3*). En les rapportant aux schémas des concentrations, la plupart de ces émissions hypothétiques ont pu être attribuées à des sources déterminées:

- **Facteur 1:** substances de la croûte terrestre;
- **Facteur 2:** fonderies de zinc, industrie électronique;
- **Facteur 3:** raffinage ou combustion du pétrole;
- **Facteur 4:** incinération des déchets ou industrie des métaux non ferreux;
- **Facteur 5:** combustion du charbon, probablement;

- **Facteur 6:** inconnu;
- **Facteur 7:** incinération des déchets, probablement;
- **Facteur 8:** circulation des véhicules;
- **Facteur 9:** inconnu;
- **Facteur 10:** inconnu.

On a également établi la répartition géographique des contributions des émissions (supposées) de sources déterminées (*figure 2*).

Nous n'avons mentionné ici qu'une petite partie des résultats de l'étude, lesquels suffisent néanmoins à montrer clairement le grand intérêt qu'il y a à utiliser les lichens comme indicateurs biologiques en combinaison avec l'analyse par activation neutronique instrumentale, qui permet la détermination de plusieurs éléments, et avec la technique des facteurs de transformation de la cible, en vue d'interpréter la distribution des éléments traces pour préciser et identifier les sources de pollution atmosphérique par les métaux lourds.

Tableau 2. Eléments traces contenus dans le lichen *Parmelia sulcata* des Pays-Bas, révélés par AANI (1986)

Elément	Concentration en mg/kg		
	Moyenne	Fourchette	Seuil de détection
Aluminium	5800	230 - 21000	100
Arsenic	5,7	0,5 - 17	0,1
Brome	56	15 - 170	0,1
Calcium	4700	1100 - 21000	300
Cadmium	2,8	0,6 - 21	1
Cobalt	2,0	0,20 - 6,3	0,1
Chrome	26	4,0 - 270	1
Césium	0,8	0,2 - 5	0,3
Cuivre	33	1,4 - 120	10
Fer	5800	720 - 30000	30
Gallium	47	2,3 - 180	3
Hafnium	1,4	0,09 - 8	0,1
Mercure	0,5	0,1 - 36	0,1
Iode	15	5,3 - 32	3
Potassium	5200	1300 - 16000	100
Lanthane	6,2	0,8 - 64	1
Lutétium	0,071	0,009 - 0,46	0,01
Magnésium	1800	490 - 3800	100
Manganèse	110	16 - 400	1
Sodium	1000	260 - 5400	1
Nickel	16	1,9 - 51	3
(Plomb)	(150)	(3,1 - 370)	
Rubidium	13	1,8 - 62	0,3
Antimoine	3,3	0,3 - 12	0,1
Scandium	1,1	0,16 - 5,2	0,3
Sélénium	1,8	0,4 - 7,5	1
Strontium	50	8,5 - 400	30
Thorium	1,2	0,14 - 8,9	0,1
Thallium	490	78 - 2000	100
Uranium	0,57	0,089 - 2,7	0,3
Vanadium	32	5,7 - 99	1
Tungstène	0,9	0,1 - 10	0,3
Ytterbium	0,4	0,078 - 3	0,03
Zinc	210	61 - 1100	1

Orientations futures

L'emploi des indicateurs biologiques, combiné aux méthodes analytiques qui renseignent sur les concentrations d'une large gamme d'éléments, s'est révélé extrêmement utile pour la détection et l'identification des sources de pollution par les métaux lourds. Lorsque ce sont les lichens que l'on utilise comme organismes indicateurs, l'analyse par activation neutronique instrumentale est le meilleur choix, car elle fournit des renseignements précis sur un large éventail d'éléments. Comme les échantillons n'exigent pas une préparation laborieuse ni un traitement destructif, cette technique est économique par rapport aux autres méthodes d'analyse multiple.

Son emploi à grande échelle, comme c'est le cas dans le cadre d'un programme de surveillance de l'environne-

ment, exige que l'on prenne certaines dispositions pour assurer ou améliorer son application pratique. Auprès des réacteurs de recherche, il devrait être possible de procéder à de nombreuses analyses de routine tout en adaptant l'infrastructure de façon à éviter toute interférence avec la recherche scientifique. De plus, il faut prévoir des procédures d'assurance de la qualité afin que la justesse intrinsèque de l'analyse par activation neutronique se retrouve effectivement dans la qualité des résultats d'une analyse de routine à grande échelle.

Pour des raisons évidentes, cette analyse par activation implique que l'on peut directement accéder à un réacteur de recherche. A l'heure actuelle, les possibilités de recours à cette technique sont extrêmement limitées car les réacteurs de recherche en service sont très peu nombreux. Leur disparition progressive mettra fin aux nombreuses et importantes applications de cette méthode en recherche environnementale.

Tableau 3. Résultats de l'analyse par facteur de transformation de la cible

Élément	Facteurs normalisés									
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Aluminium	420 000				12 000			370		98 000
Arsenic		1,8		2,3						
Brome					100					
Cadmium		0,36		100			5,8			
Cobalt			6,6							
Chrome	2 300	15								
Césium	72			0,28	0,26					11
Fer	380 000				3 200	29 000				
Mercuré						100				
Lanthane							100			
Manganèse								9,8		100
Nickel			100		4,0	34				
Plomb					43			100		
Antimoine		1,1					13			
Scandium	100				0,44					
Sélénium				22						
Thorium	140									
Vanadium			150		9,4			4,3		380
Tungstène		0,35								100
Zinc		100								

Note: Les concentrations sont normalisées à une concentration égale à 100 pour l'élément considéré comme caractéristique de chaque facteur.