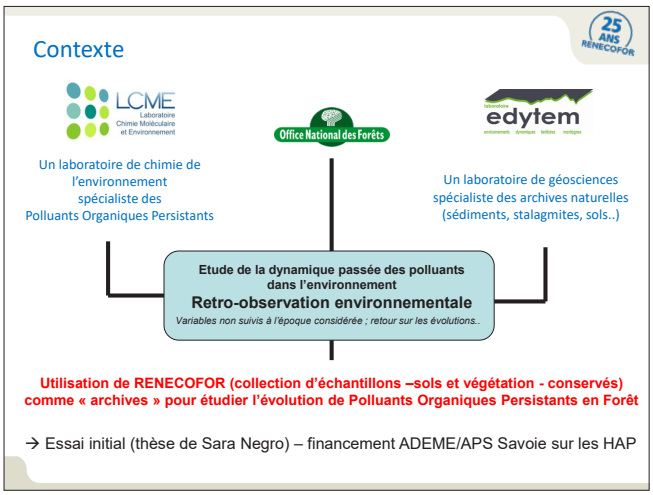
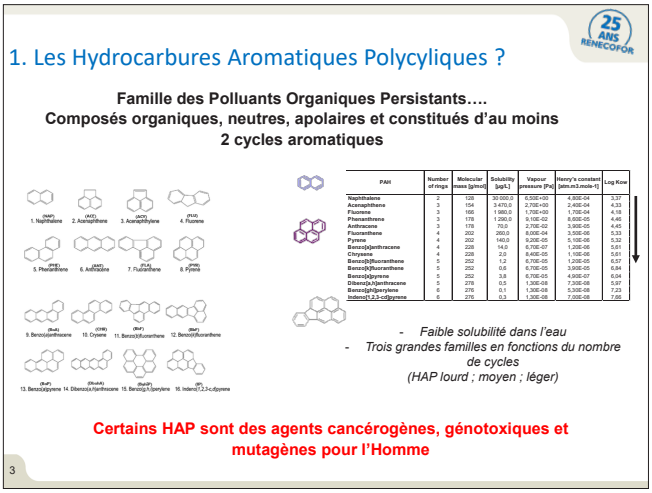
LA FORÊT COMME INDICATEUR DES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS DE L'ATMOSPHÈRE ET DE LEUR ACCUMULATION DANS L'ENVIRONNEMENT : L'EXEMPLE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Jérôme Poulenard
Université de Savoie, Environnements, Dynamiques et Territoires de la Montagne (edytem)





PAH	Number of rings	Molecular mass [g/mol]	Solubility [µg/L]	Vapour pressure [Pa]	Henry's constant [atm.m3.mole-1]	Log Kow
Naphthalene	2	128	30 000,0	6,53E+03	4,80E-04	3,37
Acenaphthene	3	154	3 470,0	2,70E+00	2,40E-04	4,33
Fluorene	3	166	1 980,0	1,70E+00	1,70E-04	4,18
Phenanthrene	3	178	1 290,0	9,10E-02	8,60E-05	4,46
Anthracene	3	178	70,0	2,70E-02	3,90E-05	4,45
Fluoranthene	4	202	260,0	8,00E-04	3,50E-05	5,33
Pyrene	4	202	140,0	9,20E-05	5,10E-06	5,32
Benzo[a]anthracene	4	228	14,0	6,70E-07	1,20E-06	5,61
Chrysene	4	228	2,0	8,40E-05	1,10E-06	5,61
Benzo[b]fluoranthene	5	252	1,2	6,70E-05	1,20E-05	6,57
Benzo[k]fluoranthene	5	252	0,6	6,70E-05	3,90E-05	6,84
Benzo[a]pyrene	5	252	3,8	6,70E-05	4,90E-07	6,04
Dibenz[a,h]anthracene	5	278	0,5	1,30E-08	7,30E-08	5,97
Benzo[ghi]perylene	6	276	0,1	1,30E-08	5,30E-08	7,23
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	276	0,3	1,30E-08	7,00E-08	7,66

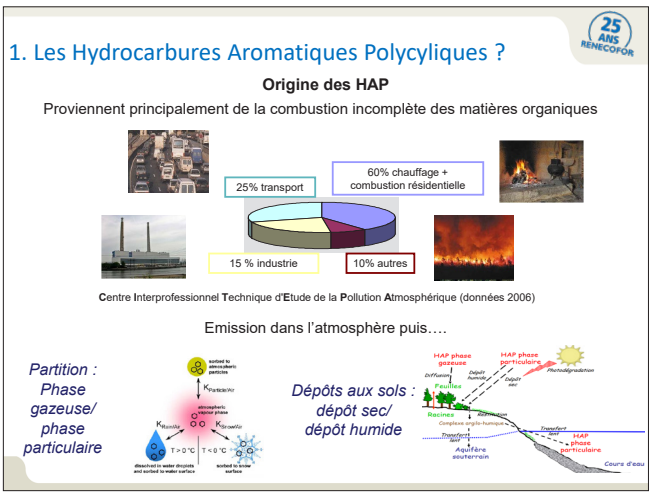
Veuillez me pardonner le titre interminable de cette présentation ! Globalement je vais parler de forêt, de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et de RENECOFOR bien sûr. Mais dans le groupe des co-auteurs, je suis sans doute le moins compétent sur ces sujets puisque je suis pédologue, je travaille sur les environnements plutôt très anciens, et je ne suis spécialiste ni des HAP ni de la forêt. C'est une histoire scientifique particulière qui m'a conduit jusqu'ici.

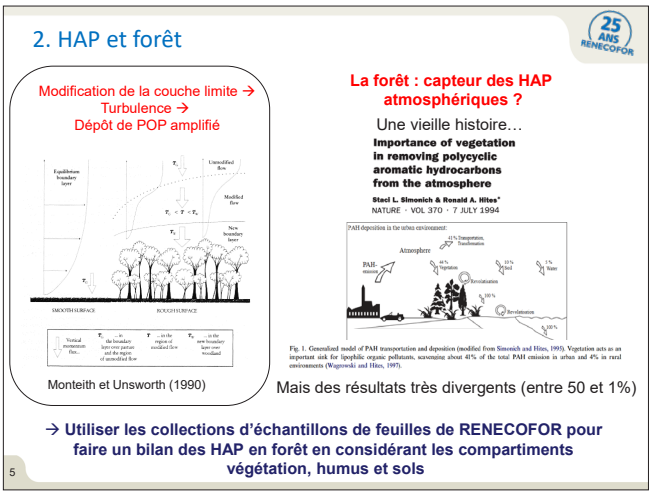
Cette histoire, c'est celle de deux laboratoires de l'Université Savoie-Mont Blanc : un laboratoire de chimie environnementale, avec de vrais spécialistes des polluants organiques persistants dans l'atmosphère, les eaux, les sols, et le laboratoire edytem, auquel j'appartiens, qui travaille sur les géosciences et notamment sur les archives naturelles. Notre métier c'est d'essayer de reconstituer des dynamiques historiques de très long terme et notamment dans les milieux de montagne. Donc *a priori* deux univers scientifiques très différents, mais on se côtoie et fatalement on essaie de croiser les deux approches pour tenter de reconstituer l'histoire des polluants en utilisant des archives naturelles. Nous faisons ça sur différents polluants, sur différentes matrices, notamment des sédiments de lacs et des stalagmites. Nous avons montré par exemple qu'il y a une explosion des teneurs en HAP à partir du 17e – 18e siècle, au moins dans les forêts alpines, et qu'il y a dans les sédiments de lacs un maximum de HAP correspondant aux années 1930-1950. Mais pour décrire la dernière période, celle des 20 à 30 dernières années, les stalagmites et sédiments de lacs n'ont pas une résolution suffisante ; il faut donc d'autres types d'archives. RENECOFOR n'est pas une archive, mais c'est comme ça que nous avons voulu l'utiliser, ou du moins les échantillons qui ont été stockés : pour faire de la rétro-observation environnementale, essayer de retrouver l'histoire des polluants du passé. Nous l'avons fait dans le cadre d'une thèse, financée notamment par l'Ademe.

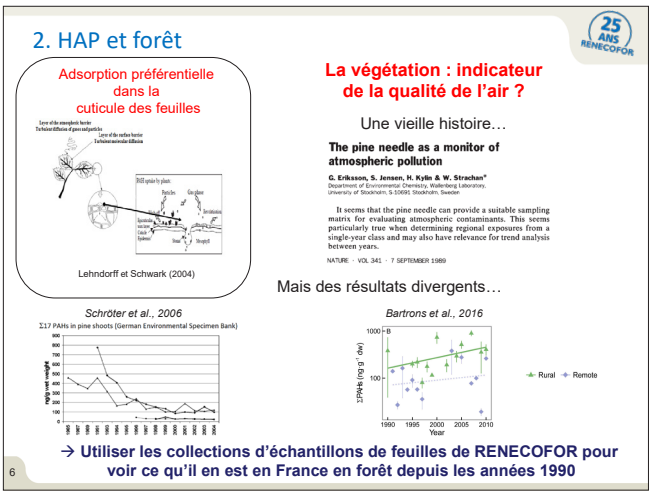
Quelques mots sur les HAP

Anne Probst a déjà dit en introduction que c'est une famille des polluants organiques persistants, qu'ils sont chimiquement compliqués et qu'ils ont des cycles aromatiques. J'ajoute que, dans cette famille, il y en a qui ont 2-3 cycles aromatiques, on les appelle les *légers* ; ceux qui en ont 4-5 sont les *moyens* et ceux qui en ont 6 sont les *lourds*. Ils ont tous à peu près les mêmes propriétés : ils sont peu solubles, peu volatils… mais les plus lourds sont les plus difficiles à « bouger », ce sont les plus persistants.

Certains de ces polluants sont cancérogènes, génotoxiques et mutagènes pour l'homme en concentrations très faibles, et c'est évidemment ce qui explique l'intérêt qu'on leur porte.







Quant aux sources d'émission de ces HAP, retenons que ce sont essentiellement des combustions incomplètes de matières organiques, aussi bien des très jeunes matières organiques (du bois) mais aussi du charbon, du pétrole. Dans l'atmosphère, ces HAP peuvent rester en phase gazeuse ou se sorber sur les particules, et tout ça retombe au sol, soit à l'état sec, soit à l'état humide.

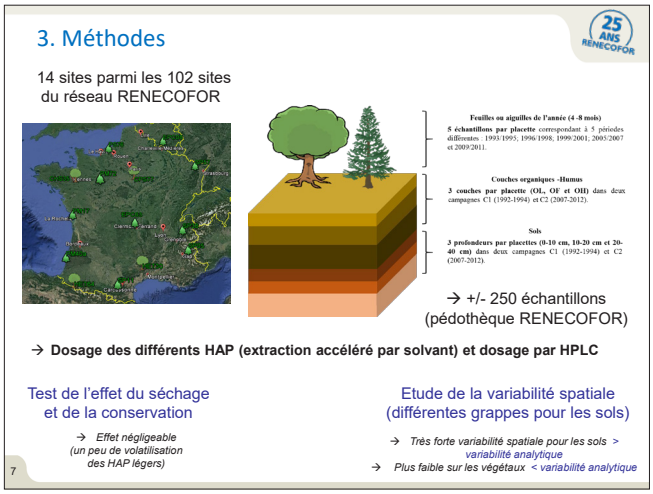
Que se passe-t-il en forêt ?

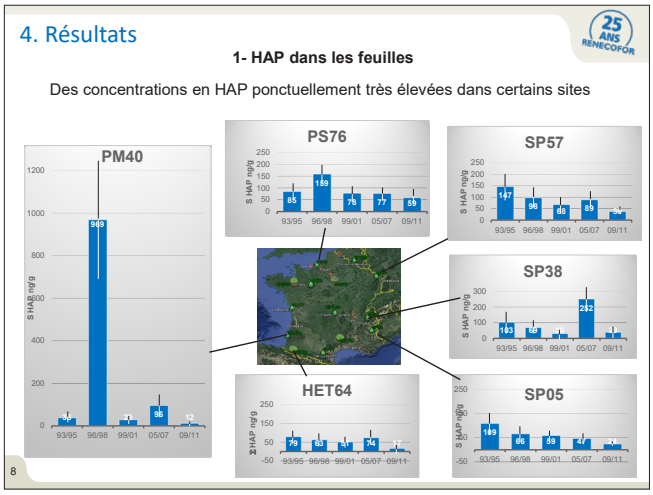
Il y a une vieille idée qui dit qu'en forêt la circulation atmosphérique est évidemment très perturbée, qu'il y a des surfaces spécifiques extrêmement fortes et que ça amplifie la quantité de polluants organiques persistants qui tombent. La forêt pourrait donc être vue comme un puits, un capteur des HAP atmosphériques. La publication un peu fondatrice de cette idée sur « l'importance de la forêt pour piéger les HAP dans l'atmosphère » date de 1994 (dans la revue *Nature*). Mais quand on fait le bilan bibliographique depuis cette date on voit des résultats extrêmement divergents. Finalement, que capte la forêt ? On trouve des valeurs extrêmement fortes, notamment pour les sites qui sont proches des zones d'émission, et aussi des valeurs très faibles, notamment dans les zones éloignées. Nous avons voulu en avoir le cœur net en utilisant les échantillons de RENECOFOR.

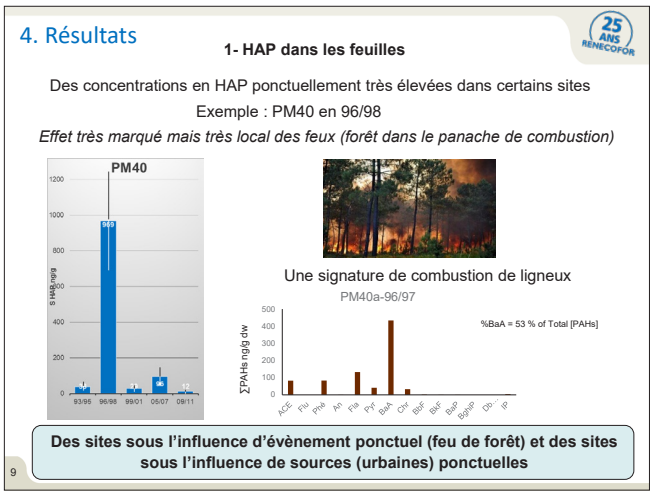
Par ailleurs, comme ces polluants aromatiques sont hydrophobes et ont une forte affinité pour les substances lipidiques, il y a une autre vieille idée qui dit qu'ils s'adsorbent préférentiellement sur la cuticule des feuilles, et qu'une mise à l'équilibre se fait entre les polluants de l'atmosphère et les polluants au sein des feuilles. Les feuilles, ou la végétation forestière en général, pourraient être un indicateur de la qualité de l'air, selon une référence de 1989 dans *Nature* : « Les aiguilles de pin comme enregistreur de la pollution atmosphérique ». Mais là encore, depuis cette époque on trouve dans la littérature des résultats très divergents. J'en propose deux exemples : l'un en Allemagne (2006), où on voit des teneurs en HAP qui décroissent très rapidement au cours du temps (entre 1985 et 2004), l'autre à l'échelle mondiale (2016) qui montre un résultat opposé avec plutôt une augmentation des concentrations en HAP dans les feuilles des forêts. Là encore, nous avons voulu en avoir le cœur net en utilisant RENECOFOR.

Photo : Alain Blumet, ONF

Parmi les origines de HAP, les feux de forêt







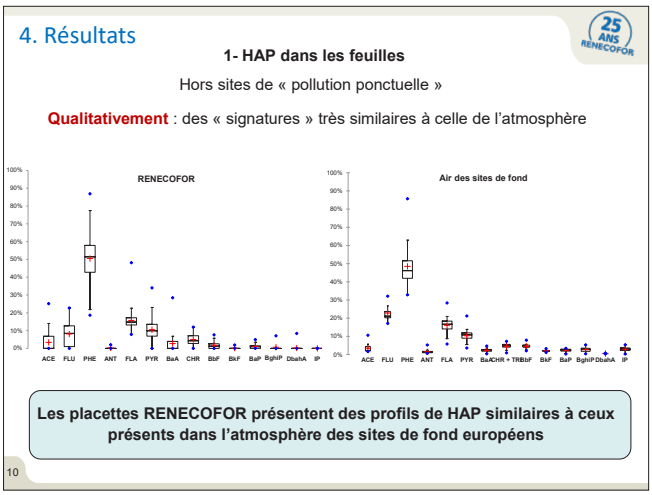
Notre étude

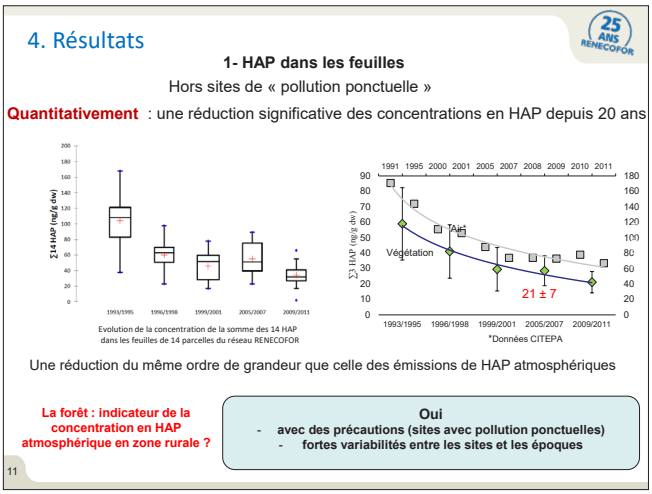
Sans entrer dans le détail, nous avons choisi pour l'instant un petit nombre de sites (14). Du coup nous sommes très embêtés par la variabilité entre les sites, mais c'est déjà un début. Notre archive, c'est la pédothèque, où nous avons récupéré des feuilles des différentes campagnes depuis 1993 jusqu'en 2011, et les échantillons de sol et couches holorganiques (humus) des deux campagnes « sol » (1992-1994 et 2007-2012). Les chimistes ont ainsi analysé 250 échantillons (feuilles, sols) en essayant différentes choses pour que ce soit « propre ». Ils ont surtout testé s'il y avait un effet du stockage et de la conservation sur les valeurs de HAP mesurées ; sachez que ce n'est pas simple de doser proprement des HAP dans des échantillons conservés comme ça. Et puis la variabilité intrasite est très élevée.

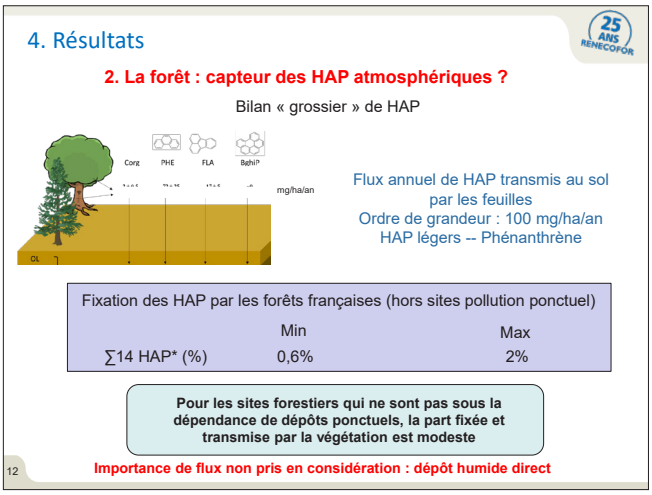
Les feuilles reflètent-elles les teneurs atmosphériques en HAP ?

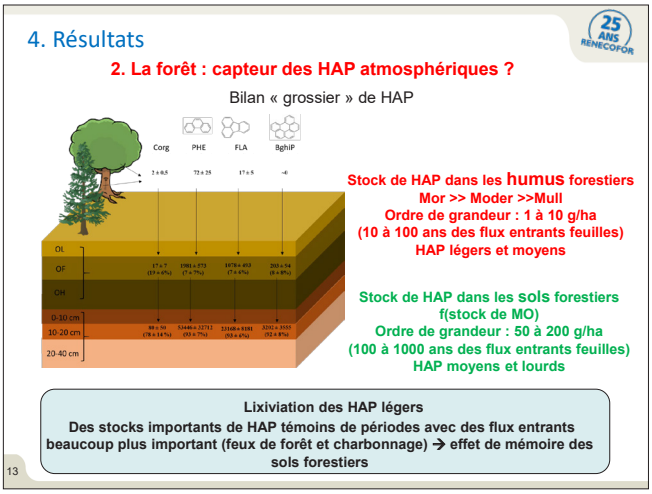
Globalement, les concentrations sont de l'ordre de 100 nanogrammes par gramme mais on voit de temps en temps, (comme ici en 96/97 dans la placette de pin maritime landaise PM40) un pic 10 ou 20 fois supérieur à ce qu'on a dans les autres situations et aux autres époques. Ça paraît donc un peu chaotique et nous avons cherché ce qui pouvait expliquer ces valeurs-là. Il y a différents cas, mais voyons de plus près l'exemple de la placette de pin maritime.

Nous avons observé le profil de HAP. Ça consiste à ordonner les HAP du plus petit au plus grand et à regarder leurs proportions relatives pour savoir ceux qui « pèsent » : les légers, les moyens, les lourds ? Sans surestimer la capacité de ce profil à préciser les sources,ça permet dire ici que c'est une combustion récente de ligneux : on a enregistré un feu de forêt. Mais dans la forêt landaise ou dans les forêts françaises, beaucoup de feux n'ont pas été enregistrés... C'était donc un feu relativement local, et on était plus ou moins dans le panache de fumée.
Si on enlève ces cas extrêmes, les profils de HAP donnent globalement la même « signature », dominée par les HAP légers et notamment le phénanthrène (le 3e). La même que ce que les atmosphériciens mesurent dans les sites dits du « bruit de fond », éloignés des zones d'émissions. Donc les sites RENECOFOR, du moins ceux que nous avons étudiés, enregistrent qualitativement assez bien les HAP présents aujourd'hui dans les sites de fond.









Du point de vue quantitatif, là encore quand on élimine les cas extrêmes, on voit qu'il y a de 1993 à 2011 une diminution significative des concentrations en HAP dans les feuilles des forêts françaises, et que cette diminution est exactement du même ordre de grandeur (elle suit le même *trend*) que la diminution des émissions dont Anne Probst a parlé, liée notamment à la diminution de la combustion de charbon.
La forêt est-elle, d'une certaine manière, un indicateur de la qualité de l'air en France, dans les sites ruraux ? La réponse est oui, mais avec une forte variabilité et avec pour certains sites des émissions ponctuelles, notamment des feux de forêt, qu'il faut savoir corriger.

La forêt est-elle un capteur des HAP atmosphériques ?

Sur le deuxième aspect, nous avons été un peu osés avec nos 14 sites : nous avons carrément tenté de faire un bilan pour essayer de voir ce que la forêt a capté. D'après les valeurs mesurées, on estime les flux liés aux chutes de feuilles, on regarde à l'échelle de la France… On voit que les flux induits par les chutes de feuilles sont de l'ordre de 100 mg/ha/an, et quand on calcule ce que ça représente en termes de fixation dans les forêts françaises, on voit que ce n'est pas grand-chose : entre 0,6 et 2 % des émissions. Attention : ça ne concerne que les forêts éloignées des zones d'émissions, c'est-à-dire le bruit de fond, et il y a un certain nombre de flux qui, objectivement, ne sont pas très bien mesurés ; cette valeur est donc sans doute très sous-estimée. Mais en ordre de grandeur on est en tout cas plus proche de 1% que de 50%.

Nous avons quand même regardé un peu ce qui se passe dans les humus et dans les sols. Dans les humus, il n'y a pas que des HAP légers, il y a aussi des moyens, et les ordres de grandeur de stock, cette fois, sont de l'ordre de 10 à 100 fois le flux annuel constaté précédemment (ce qui entre dans les feuilles). On constate aussi des concentrations (et donc des stocks) très importantes dans les Mor et beaucoup plus faibles dans les Mull. En ce qui concerne les sols, il faut encore rajouter au moins un facteur 10, et on observe que le stock de HAP est complètement conditionné par les stocks de matière organique : c'est le stock de matière organique qui pilote le stock de HAP.

Ce qui est certain en tout cas, c'est que de tels stocks ne peuvent pas être expliqués par les flux qu'on mesure aujourd'hui. On retrouve ici une information contenue dans les stalagmites et dans les sédiments : le moment où il y avait le maximum de HAP dans la forêt, c'était peut-être la période de charbonnage (charbon de bois), ou peut-être la période où l'électricité était produite essentiellement avec du charbon, au début du 20e siècle ; mais aujourd'hui cet effet de puits des sols est plutôt en voie d'atténuation. Les sols forestiers conservent donc la mémoire de ces pollutions atmosphériques anciennes.

5. RENECOFOR et la rétro-observation environnementale

Utilisation de RENECOFOR
comme « archive » permettant la
rétro-observation environnementale sur les polluants organiques persistants

Succès

→ Autres polluants de l'atmosphère (PCB…)
→ Augmenter (mieux choisir) les sites pour pouvoir étudier les causes des variations

Des couplages à prévoir avec d'autres archives
(de la même nature – herbiers et/ou d'autres)

Valorisation a posteriori de l'effort de « bancarisation » RENECOFOR des feuilles/humus/sols
→ Importance de l'archivage et de la conservation des échantillons

Bilan sur RENECOFOR

On est au début d'une histoire, c'est évident. Ces résultat sont très partiels et mériteraient d'être complétés, mais l'idée de base d'utiliser RENECOFOR comme une archive permettant la reconstitution de la dynamique des polluants est prometteuse. Nous avons essayé avec un relatif succès et je pense qu'il y a encore vraiment des choses à faire. Il faut évidemment utiliser beaucoup plus de sites pour mieux comprendre comment les choses se passent. Il faut aussi affiner le couplage avec nos archives habituelles (stalagmites, sédiments de lacs) pour essayer de reconstituer les choses de manière plus globale.

J'ai par ailleurs un message sur RENECOFOR : vous faites un effort considérable pour les mesures, mais aussi dans la collecte des échantillons et leur archivage (on utilise maintenant le terme horrible de bancarisation). Ces efforts sur les échantillons peuvent payer à long terme : aujourd'hui on y revient pour les HAP, mais peut-être que dans 30 ou 40 ans on en aura besoin pour autre chose dont on n'a pas encore idée. La conservation des échantillons, c'est à mon avis une plus-value de RENECOFOR, comme du RMQS*, par exemple. Pour l'avenir, n'oublions pas la pédothèque. Merci.