

Contaminations polymétalliques des aérosols de la ville d'Oruro (Andes boliviennes) via l'utilisation du biomoniteur *Tillandsia capillaris*, plante épiphyte andine

The use of biomonitor *Tillandsia capillaris* to characterize the extent of atmospheric contamination by metals in the mining city of Oruro (Bolivia)

A. Calas¹, G. Uzu^{1,2}, E. Schreck¹, S. Sobanska³, G. Sarret⁴, D. Point¹, S. Guedron⁴, D. Tisserand⁴, C. Huayta-Vasquez⁵, E. De La Galvez⁶, P. Oliva¹

Résumé

L'étude de la pollution atmosphérique par les matières particulaires connaît depuis quelques années un essor important à cause de l'impact de ces particules sur l'environnement, mais également à cause de leurs nombreux effets néfastes sur la santé humaine. Une alternative à l'utilisation de filtres pour identifier les polluants environnementaux contenus dans ces particules tels que les métaux lourds consiste à utiliser des espèces bioindicatrices. Les *Tillandsia capillaris* sont des plantes épiphytes de la famille des Broméliacées qui sont souvent utilisées dans des études de surveillance de la qualité de l'air, car elles puisent tous leurs nutriments de l'atmosphère.

L'objectif principal de cette étude était de savoir si cette espèce, adaptée au climat andin, pouvait servir d'espèce bioindiatrice de la qualité de l'air au niveau de la ville minière d'Oruro (Bolivie) où les sources de pollution sont différentes. Une cinétique de bioaccumulation dans le temps a été réalisée ici en exposant les *Tillandsias* entre 1 et 6 mois dans différentes zones de la ville. Les résultats font clairement ressortir une forte pollution au niveau de la fonderie d'étain, à l'est de la ville. Au niveau de cette zone, les *Tillandsias* présentent une saturation voire une perte en éléments métalliques à partir de 4 mois d'exposition. Ceci nous amène à conclure que dans le cas de forte pollution métallique, cette plante n'est pas adaptée sur un suivi supérieur à 4 mois. Par contre, pour des zones urbaines moins exposées aux métaux atmosphériques, cette plante reflète bien les niveaux de métaux présents dans l'air et permet d'intégrer cette pollution sur des périodes bien plus longues que des études sur des filtres.

Mots-clés

Tillandsia capillaris, mine, aérosols, métaux, risque sanitaire.

Abstract

The monitoring of air pollution by PM is high of concern because of the impact of these particles on the environment but also because of their numerous adverse effects on human health. An alternative to the use of filters to identify environmental pollutants contained in these particles such as heavy metals is the use of bioindicator species. *Tillandsia capillaris* are epiphytic plants of the family of Bromeliads and are often used in the air quality monitoring studies because all their nutrients are issued from the atmosphere.

The main objective of this study was whether this species, adapted to the Andean climate, can serve as bioindicator species of air quality at the mining town of Oruro (Bolivia), where many pollution sources are identified. Bioaccumulation kinetics was conducted by exposing *Tillandsia capillaris* between 1 and 6 months in different areas of the city. The results clearly show a high level of pollution in the tin smelter in the East of the city. At this zone, biomonitors present a saturation even loss of metallic elements from 4 months of exposure. This leads us to conclude that in the case of heavy metal pollution, this plant is not suitable for a trace element tracking over 4 months. By cons, for urban areas less exposed to atmospheric metals, this plant reflects the metal levels in the air and can integrate this pollution over much longer periods than studies of filters.

Keywords

Tillandsia capillaris, mine, aerosols, metal, health risk.

1) GET UMR 5563, UPS, CNRS, IRD, 14, avenue Édouard Belin, 31400 Toulouse.

2) LTHE, UMR 5564-CNRS-INSU, université de Grenoble I, INPG, IRD, 1 025 rue de la Piscine, domaine universitaire BP53 - 38041 Grenoble Cedex 9, France

3) LASIR, UMR 8516, université de Lille 1, Bât. C5, 59655 Villeneuve-d'Ascq.

4) ISTERre, UMR 5275, université J. Fourier, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9.

5) Département de l'environnement, gouvernement de la province d'Oruro, Bolivie.

6) Laboratorio Calidad Ambiental, UMSA, La Paz, Bolivie.

1. Contexte

1.1. Les particules atmosphériques et leurs impacts sur l'environnement et la santé en milieu urbain

Parmi les polluants atmosphériques, l'étude des matières particulaires (PM) et la réglementation pouvant en résulter (Grantz *et al.*, 2003) a connu depuis quelques années un essor important à cause de leurs effets néfastes sur la santé humaine. En effet, l'inhalation, le contact ou l'ingestion de ces particules peuvent entraîner des maladies respiratoires et cardio-vasculaires, des troubles intestinaux, des kératoses et cancers de la peau, des effets neurologiques, et induisent des pathologies mutagènes (Boamponsem *et al.*, 2010). Les effets sur la santé humaine ne sont pas les seuls et quelques études portent également sur la réduction de la visibilité qu'entraînent ces particules atmosphériques ainsi que leurs effets sur le fonctionnement des écosystèmes (Grantz *et al.*, 2003).

Ces particules en suspension dans l'atmosphère sont un mélange de matériaux naturels (particules géologiques) venant de l'érosion éolienne, des émissions volcaniques, des suies naturelles, etc. (Murr *et al.*, 2009) et de particules anthropiques. En effet, une quantité significative de ces particules provient des activités et perturbations anthropiques (Csavina *et al.*, 2012) et sont issues de la production d'énergie, du chauffage urbain, du brûlage agricole, du transport, de l'érosion et de l'usure des débris de peintures et de revêtements, de l'usure des pneus et de la chaussée, ou sont des produits de réaction secondaires, etc. (Murr *et al.*, 2009). Elles sont également issues des sites de construction et de démolition, des routes pavées et non pavées, des activités industrielles, des sites et sols nus, des usines d'incinération (Vianna *et al.*, 2011). Les opérations minières génèrent, de façon presque continue, de grandes quantités de particules de taille variable, et les contaminants métalliques, tels que le mercure (Hg), plomb (Pb), Arsenic (As), Chrome (Cr), retrouvés dans ces particules peuvent avoir de forts potentiels toxiques (Csavina *et al.*, 2012).

La taille et la forme des particules ainsi que leur composition jouent un rôle important sur la santé humaine, et seules les particules inhalées les plus fines (taille < à 10 μm) atteindront les alvéoles pulmonaires et seront susceptibles d'intégrer le système sanguin (Goix *et al.*, 2011). Les particules

les plus fines ($\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} avec des diamètres respectifs < à 2,5 μm et 10 μm) sont susceptibles de pénétrer le plus profondément dans les poumons et sont fortement associées aux effets les plus préjudiciables sur la santé (Perrone *et al.*, 2013). Les propriétés chimiques des PM dépendent des sources d'émissions, de la chimie de l'atmosphère de la zone considérée et des conditions climatiques de cette même zone (Perrone *et al.*, 2013). Les différences de toxicité des aérosols¹ sont fortement liées à la présence d'éléments très toxiques, même en faible quantité, comme le sont certains métaux lourds à l'état de traces (Moreno *et al.*, 2006) ou ETM (Éléments Traces Métalliques). En effet, les métaux lourds sont classés parmi les polluants environnementaux anthropiques les plus dangereux à cause de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement (Boamponsem *et al.*, 2010).

En ce qui concerne le transport atmosphérique, le temps de résidence des PM atmosphériques dépend de leurs dimensions aérodynamiques, des conditions climatiques et de la topographie : les particules les plus fines auront un temps de résidence plus long (Vianna *et al.*, 2011), du jour à l'année (Grantz *et al.*, 2003), et seront susceptibles d'être transportées sur de plus grandes distances (1 000 – 10 000 km de leurs sources) (Grantz *et al.*, 2003). Ainsi, le transport atmosphérique joue un rôle important dans la redistribution des contaminants environnementaux, en particulier pour les éléments de faible volatilité et/ou de faible solubilité aqueuse restant accrochés aux particules (Csavina *et al.*, 2012).

Dans ce contexte de risques sanitaires, parmi les différentes voies de transport des contaminants (air, eau, sol, biocénose), il est probable que le transport par l'air de particules atmosphériques soit une voie significative à cause de la vitesse potentielle, de la distance et de l'étendue aérienne dans lesquelles le polluant peut être transporté (Csavina *et al.*, 2012).

Évaluer et enregistrer les taux de métaux d'origine anthropique se retrouvant dans l'atmosphère, surtout dans un contexte de changement climatique, est impératif pour évaluer l'exposition humaine et pour assurer la préservation de l'environnement (Boamponsem *et al.*, 2010).

¹ Par définition, un aérosol est une particule liquide ou solide en suspension dans un milieu gazeux (atmosphère) ou liquide.

Les travaux de Csavina *et al.* (2012), soulignent que malgré cela, la plupart des études concerne les transports *via* l'eau ou le sol, et que dans le contexte minier, environ 10 000 études traitent du transport par l'eau, 5 000 du transport dans les sols et qu'une centaine concerne le transport atmosphérique (et encore moins d'études traitent du transport des métaux et métalloïdes dans les aérosols en dépit de leurs effets sur la santé et sur l'environnement).

1. 2. Intérêt de l'utilisation de Tillandsias comme biomoniteur de la qualité de l'air en contexte industriel et urbain

Certaines espèces de plantes du genre *Tillandsia* sont souvent utilisées, au même titre que les mousses, comme des bioindicateurs appropriés pour connaître la qualité de l'air (Rodriguez *et al.*, 2011) des milieux où le stress hydrique est important du fait d'une faible pluviométrie ou d'une forte dessiccation. La première utilisation de *T. usnoides* (ou mousse espagnole) remonte à 1952 et, depuis, de nombreuses espèces du genre *Tillandsia* ont servi d'espèces bioindicatrices de la qualité de l'air (Calasans *et al.*, 1997).

En effet, la majorité des espèces de ces plantes vasculaires de la famille des Broméliacées sont des plantes épiphytes à croissance lente, elles vivent sur des arbres sans parasitisme (Malm *et al.*, 1998), ou sur des substrats inertes comme les fils des lignes à haute tension (Brighigna *et al.*, 1997) et les racines, réduites, ne jouant plus qu'un rôle d'ancrage au substrat. Ces espèces sont particulièrement adaptées aux climats arides et semi-arides. Elles sont totalement indépendantes des sols et possèdent des adaptations physiologiques, les trichomes, leur permettant de capter nutriments et eau directement de l'atmosphère, par dépôts secs et humides (Rodriguez *et al.*, 2011), mais également des polluants et des métaux lourds contenus sous forme d'aérosols (Malm *et al.*, 1998). Les Broméliacées constituent un groupe de plantes que l'on retrouve exclusivement au niveau de l'écotone néotropique (allant du Sud de l'Amérique du Nord au Sud de l'Amérique du Sud) (Pignata *et al.*, 2002).

La biosurveillance ou biomonitoring possède de nombreux avantages comme :

- Un faible coût d'utilisation (Pignata *et al.*, 2002).
- La possibilité d'une surveillance sur de plus grande période de temps de la qualité de l'environnement (Wannaz *et al.*, 2006 ; Wannaz

et Pignata, 2006). En effet, ces plantes intègrent les polluants atmosphériques sur plusieurs mois alors que les méthodes de prélèvements actifs, sur des filtres, se font sur quelques jours avant colmatation.

- L'enregistrement sur plusieurs sites en même temps, voire sur de grandes zones d'échantillonnage (Wannaz *et al.*, 2006 ; Pignata *et al.*, 2002). En effet, pour la même grande surface, une mesure classique par des filtres demanderait un équipement technique trop important et coûteux. L'utilisation de biomoniteur ne peut se substituer à l'utilisation de filtres, comme le souligne Martínez-Carrillo *et al.* (2010) dans leur étude, cependant ces plantes peuvent servir d'approximation dans les études de la qualité de l'air de grandes zones où l'utilisation de filtres serait trop coûteuse.
- Une croissance lente permettant de limiter les problèmes de dilution liés à la croissance de la plante (Malm *et al.*, 1998).
- Une morphologie ramifiée qui leur confère une surface spécifique importante (Malm *et al.*, 1998).

1. 3. Contexte de l'étude et problématique scientifique

Plusieurs études sur les impacts environnementaux et sociétaux (impact sur la santé humaine) de l'exploitation minière au niveau de la ville d'Oruro et ses alentours (extraction et traitement des minerais) ont déjà été réalisées, parmi lesquelles le projet d'étude ToxBol (Toxicité en Bolivie) de l'IRD, mis en place en 2006 pour 4 ans.

Ce projet de recherche pluridisciplinaire avait pour objectif l'étude de l'origine de la contamination polymétallique de l'environnement de la ville d'Oruro et ses impacts potentiels sur la santé humaine. Les différentes études ont permis de mettre en évidence une disparité de contamination en fonction des différentes zones de la ville. L'étude de Fontúrbel *et al.* en 2011, sur les poussières des maisons, indique une différence de contamination entre les habitations près des mines et les habitations en périphérie de la ville. Barbieri *et al.* (2011) montrent également une hétérogénéité d'exposition, mise en évidence par l'étude des concentrations en métaux lourds (Pb, As, Hg, Cd, Sb, Sn, Bi, Ag, Ni, Se, Cu, Cr, Mn, Co et Zn) dans des cheveux d'enfants de différents secteurs de la ville. Les enfants des secteurs miniers (fonderies et mines) sont plus exposés aux éléments non essentiels que les enfants des autres zones (école d'une zone rurale à 30 km au nord de la ville d'Oruro, école du centre-ville d'Oruro et école de la banlieue d'Oruro).

Une partie du projet ToxBol (ANR 2009-2012) portait sur la caractérisation de la pollution atmosphérique et plus précisément sur la fraction inhalable des aérosols PM_{10} et $PM_{2,5}$. Pour cette étude, des filtres ont été mis en place de manière à avoir une résolution spatiale de la ville importante et dans l'objectif d'identifier les sources de contamination et voir leurs compositions. Dans cette étude, Goix *et al.* (2011) ont montré que lorsque l'on compare les différents districts de la ville, la contamination est significativement plus importante au niveau du sous-district 3 de Vinto. Dans cette même étude, la possibilité de mesurer la pollution atmosphérique à l'aide de plantes épiphytes, dont la contamination des tissus reflète la contamination atmosphérique (Figueiredo *et al.*, 2001) a également été envisagée sur cette même zone (Goix, 2012). Les conclusions de cette étude indiquent que l'utilisation de Tillandsias permet de faire ressortir trois sources de contamination : les différentes mines (ouest), les émissions des fonderies (est) et le trafic routier. Ces mêmes trois zones étaient ressorties lors de l'étude des aérosols (filtres), cependant l'intégration de la contamination sur 4 mois, au lieu de 24 h avec les filtres, a permis de faire ressortir plus spécifiquement la zone de la mine de San José comme une zone contaminée. Cette zone n'apparaissait pas comme spécialement contaminée lors de l'étude par des filtres (Goix, 2012).

La présente étude avait pour objectif de **confirmer que *T. capillaris*, plante adaptée au climat andin, peut servir d'espèce bioindicatrice de la qualité de l'air sur une étude de long terme (6 mois).**

2. Matériel et méthodes

2. 1. Zones d'étude, choix de trois zones d'exposition

La ville d'Oruro, située à 3 700 m d'altitude sur les hautes terres boliviennes (altiplano), est la plus grande ville minière de Bolivie (Goix, 2012). L'altiplano bolivien possède des ressources naturelles très attractives pour les marchés mondiaux comme le zinc, l'étain, l'antimoine, l'argent, le cuivre ou encore l'or (Ruiz-Castell *et al.*, 2012) permettant de faire vivre de nombreuses familles (Fontúrbel *et al.*, 2011). Ainsi, les sources de pollution atmosphérique y sont multiples. En plus de celles liées à une ville en voie de développement (industrie, trafic routier, etc.), s'ajoutent les pollutions liées à l'activité minière de la ville où de nombreuses mines et de grandes fonderies sont en activité (Goix, 2012 ; Fontúrbel *et al.*, 2011). Les

dépôts de déchets miniers, par exemple, sont des sources de pollution permanente, notamment dans ces régions fortement arides, froides (température moyenne d'environ 12 °C) et venteuses où les éléments métalliques déposés sur les sols peuvent facilement se retrouver en suspension dans l'air (Fontúrbel *et al.*, 2011). De plus, des poussières et aérosols qui peuvent venir des minerais transportés entre les différentes zones de la ville ou de la remise en suspension, par le trafic, de particules du sol (routes en terre), sont produits à différents points de la ville (Csavina *et al.*, 2012). À tout cela s'additionne le fait qu'Oruro est une ville très poussiéreuse : du fait de la présence de dunes de sables à proximité, de sa position en haut de l'altiplano bolivien, de sa végétation éparse, d'une saison sèche longue (9 mois de février à octobre) et venteuse, et d'une moyenne des précipitations de 366 mm par an (Fontúrbel *et al.*, 2011).

La majeure partie des processus cités ci-dessus produit des particules grossières, cependant les processus à haute température produisent fumées et particules fines qui peuvent être chargées en métaux et métalloïdes présents dans les minerais (Csavina *et al.*, 2012).

La ville est divisée en 5 districts administratifs (D1 à D5) (figure 1). Le D1 est celui du centre-ville d'Oruro, c'est au niveau de ce petit district qu'est localisée la plus forte densité résidentielle, on y trouve quelques commerces et industries. Le D2 (nord-ouest) est une zone incluant 5 mines dont celles de San José et de Colorada. Le D5 (sud-ouest) est également un district minier avec la mine d'Itos et regroupe plusieurs industries de chimie et d'acier. Le district 4 au sud-est de la ville présente quelques industries et des fonderies de petite taille. Le D3 est le plus grand district, cette zone au nord-est de la ville est la plus industrialisée de la ville et est subdivisée au sud avec le district de Vinto (D3V) qui présente les fonderies principales, ce sous-district a une population de 30 000 habitants (Goix *et al.*, 2011).

L'exposition des Tillandsias de la présente étude a été réalisée dans 3 districts (figure 2) :

La paragenèse au niveau de la mine de San José (D2) est constituée de minéraux d'étain et d'argent accompagnés de sulfures métalliques (Keutsch *et al.*, 2008). Cette mine et ses alentours n'étaient pas destinés à devenir une zone résidentielle mais avec le temps et la proximité de leur lieu de travail, les mineurs et leurs familles s'y sont installés. Par la suite, d'autres familles de non-mineurs ont contribué à accroître la population de ce district, amenant ainsi commerces,

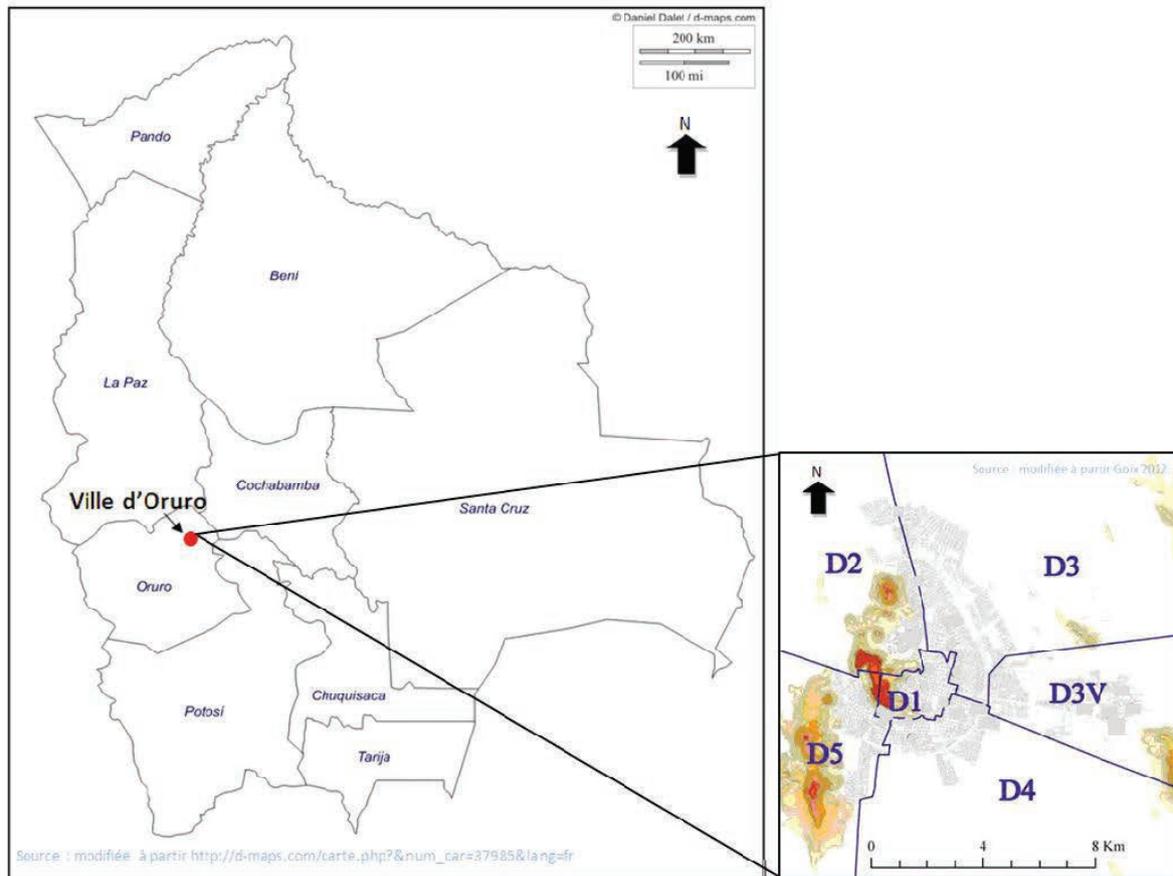


Figure 1. Régions boliviennes (gauche) et localisation de la ville et ses districts (droite) (source : modifié à partir de Goix *et al.*, 2012).

Bolivian regions (left) and localization of Oruro city and its districts (right). Adapted from Goix et al., 2012.

(a)

(b)

(c)



Figure 2. (a) Dôme de la mine de San José, (b) fonderie de Vinto (c) centre-ville (source : Gaëlle Uzu).

(a) San José Mine, (b) Smelter of Vinto district, (c) Oruro downtown.

hôpitaux et écoles (Fontúrbel *et al.*, 2011). L'exposition des Tillandsias s'est faite au niveau des coordonnées GPS suivante : 17°57'38.88"S et 67°07'03.91"W.

Le district de **Vinto (D3V)**, comme indiqué précédemment, est une zone comprenant les fonderies les plus importantes de la ville. Lors de la fusion, de fines particules sont produites (Perrone *et al.*, 2013). À Vinto, l'exposition a eu lieu au niveau du point GPS 17°58'42.57" S et 67°03'02.11" W.

De nombreuses études ont montré que le centre-ville (D1) d'Oruro était moins contaminé que les zones des mines ou des fonderies. Cependant, cette zone est la plus densément peuplée. Ainsi, le suivi de la qualité de l'air y est important car toute contamination pourrait avoir des répercussions importantes sur la population, le point GPS d'exposition au centre-ville est 17°58'08.36" S et 67°07'03.91"

Les 250 000 habitants de la ville vivent, travaillent ou interagissent à proximité des mines, et ainsi la majorité de la population est exposée à une contamination polymétallique quotidienne (Ruiz-Castell *et al.*, 2012).

2. 2. Transplantation et traitement des *T. capillaris*

L'espèce dominante au niveau de la ville d'Oruro est *Tillandsia capillaris*. De nombreuses études ont montré que la contamination des tissus de *T. capillaris* reflétait bien le taux d'éléments toxiques de l'atmosphère, et que cette espèce pouvait être utilisée comme bioindicateur de la qualité de l'air (Wannaz *et al.*, 2011 ; Rodriguez *et al.*, 2011 ; Pignata *et al.*, 2002 ; Wannaz *et al.*, 2006 ; Wannaz et Pignata, 2006). Bien que certaines études (Carreras *et al.*, 2009 ; Bermudez *et al.*, 2009) aient montré que *T. capillaris* n'était pas l'espèce la plus efficace en termes de bioaccumulation et d'enregistrement de la pollution atmosphérique, notre choix s'est quand même porté sur cette espèce du fait de sa grande disponibilité à proximité de la zone d'étude.

Des *T. capillaris* issues d'une zone considérée comme non polluée de La Paz ont été prélevées. En effet, dans les sites pollués, la végétation est souvent absente ou dégradée, l'utilisation de plantes transplantées devient alors nécessaire (méthode dite active²) pour des études de biomonitoring par des

² La méthode dite active consiste à transplanter dans la zone d'étude considérée, et dépourvue de l'espèce bio-indicatrice (ou en quantité insuffisante pour être prélevée sans affecter la population), la plante d'intérêt venant d'une zone non polluée (Figueiredo *et al.*, 2001).

plantes (Calasans *et al.*, 1997). Cette transplantation permet également de choisir la période et le lieu exact d'exposition (Calasans *et al.*, 1997).

Avant la transplantation, les différentes plantes prélevées à La Paz ont été lavées avec de l'eau légèrement acide et ont été placées par lot de 3 dans des filets afin d'exposer un système homogène (chaque lot contient environ 50 g de plantes). Trois plantes par filet et six filets ont été placés (en juin 2012) dans chacune des 3 zones d'exposition d'Oruro présentées précédemment. Par la suite, un filet a été enlevé tous les mois (entre le 7 et le 10 de chaque mois) entre juillet et décembre 2012, afin de voir la dynamique de contamination dans le temps de *T. capillaris*.

Les différentes plantes ont été pesées avant et après exposition. Un sous-échantillonnage a également été effectué, chaque plante a été séparée en un sous-échantillon A et un sous-échantillon B. Les sous-échantillons A n'ont pas été lavés et les sous-échantillons B ont été lavés dans des béciers contenant de l'eau Milli-Q et placés dans un bain à ultrasons pendant 3 minutes. Les différents échantillons, pour leur conditionnement, ont été broyés dans de l'azote liquide, et lyophilisés avant d'être envoyés en France. Ces deux protocoles de lavage ont été mis en place pour estimer l'influence potentielle du lavage et évaluer la part de particules attachées à la surface de la plante (Calasans *et al.*, 1997).

Deux plantes témoins ont été prélevées dans la zone considérée comme non polluée de La Paz et n'ont pas été transplantées à Oruro. Le même traitement de conditionnement a été réalisé, sans sous-échantillonnage. Ces dernières servent de point de référence en ce qui concerne les concentrations naturellement présentes dans les plantes.

En résumé, le nombre d'échantillons à traiter se porte à 38 (= 3 (sites) × 6 (mois) × 2 (protocole de lavage) + 2 (Tillandsias témoins)).

2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des fragments de feuilles de Tillandsias exposées au niveau de la fonderie de Vinto pendant un mois ont été métallisés et observés au MEB-EDS dans l'objectif de mettre en évidence les tailles et la composition des particules. Le MEB permet d'avoir accès à la composition chimique des particules cibées grâce à l'émission de rayons X caractéristiques.

2. 4. Minéralisation et analyse des métaux

Le protocole de préparation des plantes est le suivant :

- environ 100 mg de Tillandsias broyées ont été pesés dans des tubes en pyrex contenant une jupe en téflon ;
- ajout de 1 ml de H₂O₂ et de 3 ml de HNO₃ bi-distillé ;
- ultrasons 45 minutes (deux fois) et maintien sur plaque à 60 °C (journée) ;
- ajout de 3 ml HNO₃, 4 ml de HCl et 0,3 ml d'HF et maintien à 60 °C (nuit) ;
- ajout du barreau aimanté.

La minéralisation a été réalisée grâce aux micro-ondes Discover ® selon la méthode USEPA 3052.

Les solutions obtenues suite à la digestion acide ont été diluées environ 40 fois (entre 41,05 et 42,4). Une concentration connue de Indium-Rhénium (In-Re) a été ajoutée à la solution finale afin de servir de standard interne et de corriger, par la suite, la dérive de la sensibilité (perte de sensibilité de l'appareil au cours des mesures) et les effets de matrice (Resongles, 2010).

Une analyse de la composition des échantillons a été réalisée par HR-ICP-MS (Spectrométrie de Masse Haute Résolution Couplée à un Plasma Inductif). Cet appareil permet de travailler en haute, moyenne ou basse résolution en fonction des éléments et des interférences possibles, les interférences avec l'argon et la matrice sont alors prises en compte (Resongles, 2010).

3. Résultats

3. 1. Observations microscopiques et localisation des particules

Les résultats mettent en évidence la présence de particules à la surface des feuilles des Tillandsias après un mois d'exposition malgré une étape de lavage des végétaux. Ils révèlent également des tailles et des compositions de particules différentes. En effet, les particules sont composées de différents éléments comme l'antimoine, le plomb, le cuivre, le zirconium, le nickel, le cobalt, l'arsenic... ainsi que des oxydes et des argiles. Pour la spéciation de l'étain, de petites particules d'oxyde d'étain et de sulfure d'étain se retrouvent au niveau des trichomes et des stomates des Tillandsias (figure 3).

3. 2. Concentrations en éléments métalliques dans les Tillandsias exposés

Après normalisation, les valeurs entre les deux individus témoins sont comparables, à l'exception du Pb, ce qui suggère une variabilité initiale importante en plomb au niveau de La Paz. En effet, les deux individus témoins ont été prélevés sur le même arbre au fond d'un canyon, cependant la position dans l'arbre peut induire des expositions différentes pouvant expliquer la différence observée ici. En effet, certains articles soulignent (Malm *et al.*, 1998) que la végétation peut agir comme une barrière vis-à-vis des éléments métalliques et créer un micro-système plus pollué.

Une variabilité au sein même de la plante a également été mise en évidence, avec pour le même échantillon des résultats en ppm (ou µg.g⁻¹ de masse sèche) très différents. En effet, certaines parties d'une même plante peuvent être plus ou moins contaminées (ou enrichies en lignine non absorbante). De plus, l'hétérogénéité du broyage peut également être responsable d'une disponibilité différente des ETM, contenus dans les fractions végétales, à l'attaque acide.

La normalisation par l'uranium permet de s'affranchir des variations intra et inter-individuelles et permet de réaliser un suivi qualitatif de la contamination atmosphérique au niveau des trois zones d'étude.

Les différentes courbes d'évolution et les facteurs d'enrichissement nous permettent ensuite de mettre en évidence que la zone la plus polluée est celle de Vinto. Les éléments les plus concentrés dans les tissus de Tillandsias exposées sont Sn>Sb>Ag>As>Cd.

De plus, des analyses au MEB-EDS font ressortir la pollution en étain au niveau des hauts fourneaux de la fonderie de Vinto. Elles confirment également que ce sont des particules fines qui sont émises lors des processus à haute température.

Cependant, au niveau du centre-ville, les facteurs d'enrichissement ne sont pas négligeables, et une pollution existe, notamment en Sb> Sn>Ni>Ag>Cr.

Les facteurs d'enrichissement au niveau de San José sont tous inférieurs à ceux calculés au niveau de Vinto ou du centre-ville. Les pollutions les plus importantes sont Ni>Sb>Sn>Cr>Ag. Ceci peut paraître étonnant au vu des études précédentes sur la zone d'Oruro qui indiquaient une contamination importante

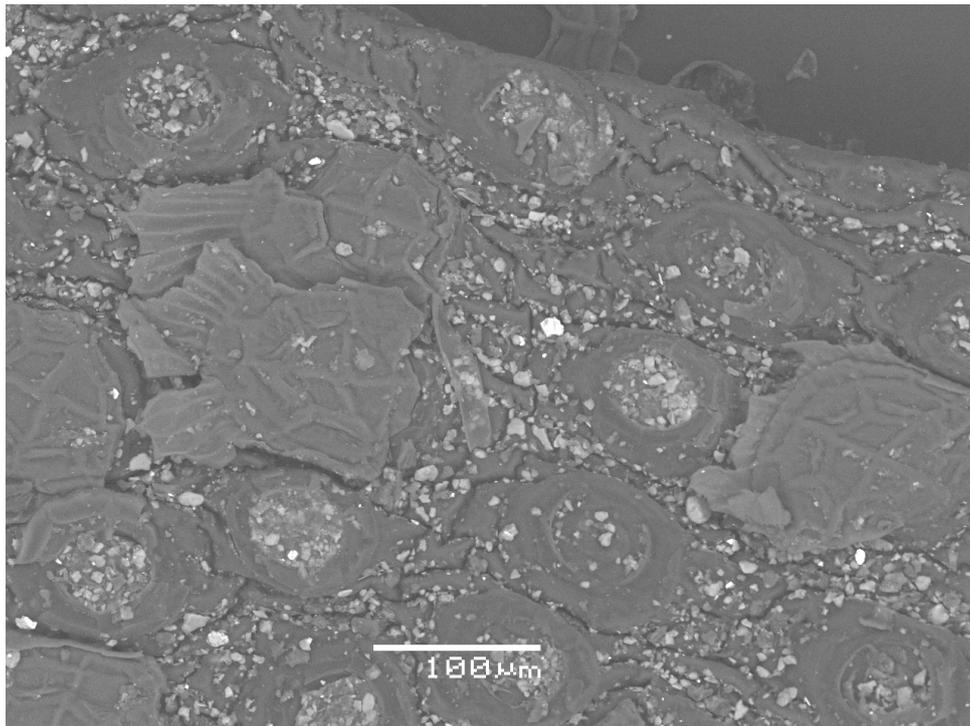


Figure 3 : Microscopie de la surface des feuilles de Tillandsias.

SEM image from leaf surface of Tillandsias.

à ce niveau. Cette contamination moindre dans la zone minière peut s'expliquer par le fait que depuis 2011 le terril de San José a été recouvert par une membrane goudronnée afin de limiter l'envol de poussières.

3. 2. 1. Mise en évidence des sources de contamination

Le nombre de réplicats étant trop restreint dans cette expérimentation, des tests statistiques du type ANOVA ou ACP n'ont pas été réalisés. Cependant et afin d'affiner les sources des contaminations (source des fonderies...), des diagrammes de mélanges ont été réalisés.

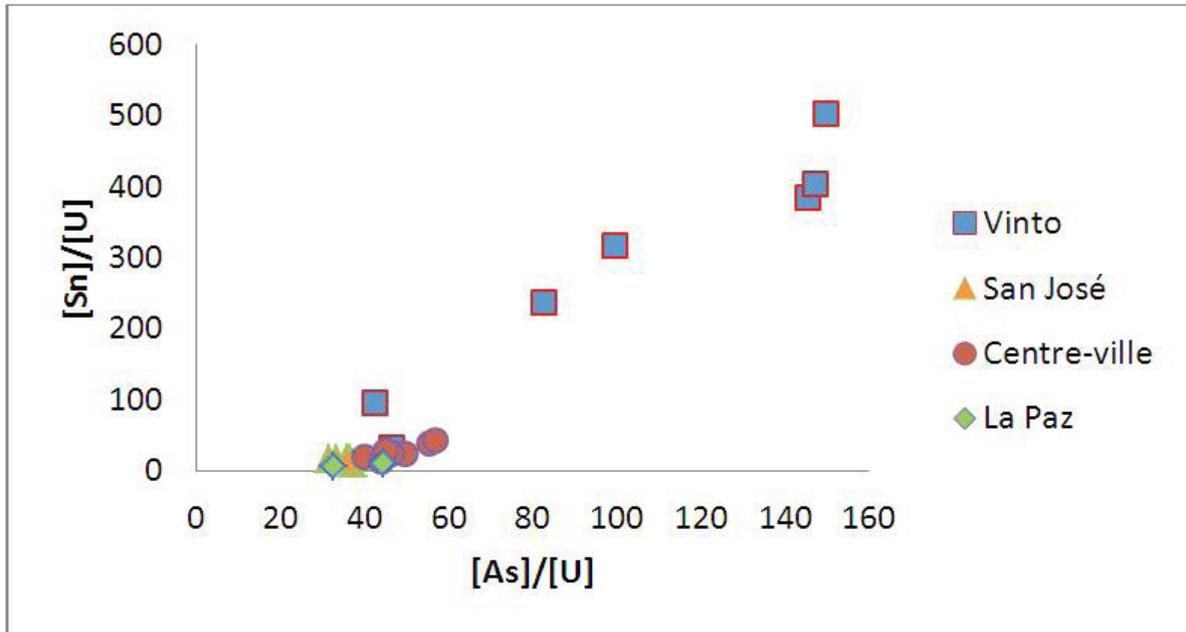
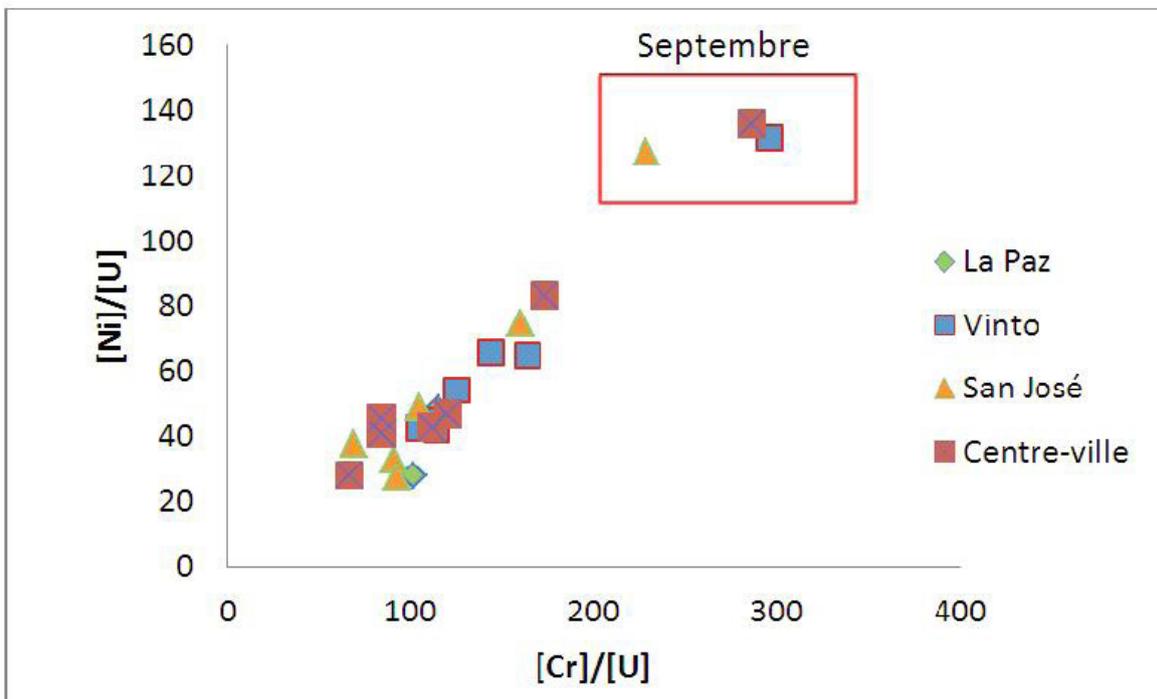
La figure 4 montre un diagramme de mélange à deux pôles et met en évidence une source de pollution en Sn et As venant de Vinto.

La figure 5 est également un diagramme de mélange à deux pôles, les points les plus extrêmes correspondent à des rapports maximaux retrouvés dans les 3 zones au mois de septembre. Ceci met en évidence une même source de Ni-Cr affectant les 3 zones.

4. Conclusion

L'étude de biomonitoring de la pollution atmosphérique via *Tillandsia capillaris* fait clairement ressortir une forte pollution, notamment en étain, au niveau de la fonderie de Vinto. La distinction de cette zone se fait également à cause de son niveau de pollution largement supérieur à celui du centre-ville ou de la mine de San José. De plus, cette étude indique que la pollution au niveau de San José a largement diminué depuis la mise en place d'une membrane de goudron limitant les envols de poussières du terril. L'étude fait également ressortir une pollution commune en Ni – Cr sur les trois zones dont l'explication reste encore difficile à interpréter.

Plusieurs études préconisent de réaliser un suivi sur 6 mois avec cette plante de la famille des Broméliacées (Rodriguez *et al.*, 2011 ; Wannaz et Pignata, 2006). Cependant, il semblerait qu'au vu des résultats trouvés ici, le suivi dans le temps de la pollution atmosphérique soit possible à condition que la pollution ne soit pas trop importante.

Figure 4. Diagramme de mélange ($[Sn]/[U]$ versus $[As]/[U]$).*[Sn]/[U] versus [As]/[U].*Figure 5. Diagramme de mélange ($[Ni]/[U]$ versus $[Cr]/[U]$).*[Ni]/[U] versus [Cr]/[U]*

En effet, au niveau de Vinto, on a pu observer un relargage de certains éléments au bout d'un certain temps (4 mois) suite à leur forte concentration dans les tissus végétaux (cas de l'Ag, Sb, Zn, Pb). Pour d'autres éléments, on a pu observer une augmentation et une stabilisation de la contamination au sein des *Tillandsias* (cas de Sn, Cu et Cd) également autour du 4^e mois. Ainsi, il semblerait que, dans de tels environnements, le suivi de la pollution *via* l'utilisation de *Tillandsia capillaris* comme bioindicateur de la qualité de l'air ne soit pas possible au-delà de 4 mois.

Les analyses des plantes non lavées n'ont pas pu être réalisées ici, ces analyses permettraient d'éclaircir d'avantage le rôle des facteurs abiotiques (vent, pluies) dans la désorption des particules atmosphériques.

Des études complémentaires de la spéciation des éléments inorganiques à l'intérieur des tissus végétaux permettraient de conclure quant aux changements de spéciation et à la localisation et affinité des ETM pour les différentes matrices.

Une exposition plus tôt dans la saison sèche pourrait également être à envisager et mettre en évidence des pollutions différentes possibles au cours de l'année.

On peut également se poser la question de la capacité de résilience des plantes suite à une forte pollution en les remplaçant dans une zone non polluée.

Références bibliographiques

Barbieri F.L., Cournil A., Souza Sarkis J.E. *et al.* (2011). Hair trace elements concentration to describe polymetallic mining waste exposure in Bolivian Altiplano. *Biol Trace Elem Res*, n° 139, p. 10-23.

Bermudez G.M.A., Rodriguez J.H., Pignata M.L. *et al.* (2009). Comparaison of the air pollution biomonitoring ability of three *Tillandsias* species and the lichen *Ramalina celestri* in Argentine. *Environmental research*, n° 109, p. 6-14.

Boamponsem L.K., Adam J.I., Dampare S.B. *et al.* (2010). Assesment of atmospheric heavy metal deposition in the Tarkwa gold mining area of Ghana using epiphytic lichens. *Nuclear Instruments and methods in physics research B*, n° 268, p. 1492-1501.

Brighigna L., Ravanelli M., Minelli A. *et al.* (1997). The use of an epiphyte (*Tillandsia caput-medusae morren*) as bioindicator of air pollution in Costa Rica. *The Science of the Total Environment*, n° 198, p. 175-180.

Calasans C.F., Malm, O. (1997). Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, *Tillandsia usneoides* (L.). *The science of the total environment*, n° 208, p. 165-177.

Carreras H.A., Wannaz E.D., Pignata M.L. (2009). Assessment of human health risk related to metals by the use of biomonitors in the province of Cordeba, Argentina. *Environmental pollution*, n° 157, p. 117-122.

Csavina J., Field J., Taylor M.P. *et al.* (2012). A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environnement*, n° 433, p. 58-73.

Figueiredo A.M.G., Saiki M., Ticianelli R.B. *et al.* (2001). Determination of trace elements in *Tillandsias usneoides* by neutron activation analysis for environmental biomonitoring. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, vol. 24, n° 2, p. 391-395.

Fontúrbel F.E., Barbieri E., Herbas C. *et al.* (2011). Indoor metallic pollution related to mining activity in the Bolivian Altiplano. *Environmental pollution*, n° 159, p. 2870-2875.

Goix S. (2012). *Origine et impact des pollutions liées aux activités minières sur l'environnement (eau-sol-atmosphère) et la santé, cas de Oruro (Bolivie)*. Thèse : université de Toulouse.

Goix S., Point D., Oliva P. *et al.* (2011). Influence of source distribution and geochemical composition of aerosols on children exposure in the large polymetallic mining region of the Bolivian Altiplano. *Science of the total environment*, n° 412-413, p. 170-184.

Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W. (2003). Ecological effects of particulate matter. *Environment international*, n° 29, p. 213-239.

Keutsch F., De Brodtkorb M.K., (2008). Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia. *Journal of the South America Earth Sciences*, n° 25, p. 285-291.

Malm O., De Freitas Fonseca M., Hissnauer *et al.* (1998). Use of epiphyte plants as biomonitors to map atmospheric mercury in a gold trade centre city, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, n° 213, p. 57-64.

Martínez-Carrillo M.A., Solís C., Andrade E. *et al.* (2010). PIXE analysis of *Tillandsias usneoides* for air pollution studies at an industrial zone in Central Mexico. *Microchemical Journal*, n° 96, p. 386-390.

Moreno T., Querol, X., Alastuey A. *et al.* (2006). Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment*, n° 40, p. 6791-6803.

Murr L.E., Garza K.M., (2009). Natural and anthropogenic environmental nanoparticulates: Their microstructural characterization and respiratory health implications. *Atmospheric Environment*, n° 43, p. 2683-2692.

Perrone M.G., Gualtieri M., Consonni V. *et al.* (2013). Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. *Environmental Pollution*, n° 176, p. 215-227.

Pignata M.L., Gudiño G.L., Wannaz E.D. *et al.* (2002). Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. *Environmental Pollution*, n° 120, p. 59-68.

Resongles E. (2010), *Utilisation de Tillandsias capillaris comme bioindicateur de la contamination atmosphérique en milieu minier : cas de Oruro, Bolivie*. Rapport de M2 recherche Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement : université de Toulouse.

Rodriguez J.H., Weller S.B., Wannaz E.D. *et al.* (2011). Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Córdoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*. *Ecological Indicators*, n° 11, p. 1673-1680.

Ruiz-Castell M., Paco P., Barbieri F.L. *et al.* (2012). Child neurodevelopment in a Bolivian mining city. *Environmental Research*, n° 112, p. 147-154.

Vianna N.A., Gonçalves D., Brandao F. *et al.* (2011). Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using *Tillandsias usneoides* as atmospheric biomonitor. *Environ Sci Pollut Res*, n° 18, p. 416-427.

Wannaz E.D., Carreras H.A., Abril G.A. *et al.* (2011). Maximum values of Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in the biomonitor *Tillandsia capillaris* (Bromeliaceae): Relationship with cell membrane damage. *Environmental and Experimental Botany*, n° 74, p. 296-301.

Wannaz E.D., Carreras H.A., Pérez C.A. *et al.* (2006). Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Science of the Total Environment*, n° 361, p. 267-278.

Wannaz E.D., Pignata M.L. (2006). Calibration of four species of *Tillandsias* as air pollution biomonitors. *Journal of atmospheric chemistry*, n° 53, p. 185-209.