

Faculté des bioingénieurs

Distribution et évolution de la pollution en éléments traces métalliques en Wallonie

Approche par la bioaccumulation par les lichens

Auteur : Zoé Matthée

Promoteurs : Yannick Agnan et Hugo Counoy

Lectrices : Anne-Laure Jacquemart et Marie Cors

Année académique 2023-2024

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Bioingénieur en sciences et technologies de l'environnement

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail et qui m'ont aidé et soutenu lors de la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à remercier sincèrement mon promoteur, Yannick Agnan, pour son accompagnement, ses nombreux conseils, sa patience et sa disponibilité, qui m'ont été d'une aide précieuse tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie ensuite mon co-promoteur de mémoire, Hugo Counoy, pour son aide durant les manipulations en laboratoire, ses nombreux conseils et le temps précieux qu'il m'a consacré.

Je remercie également Anne-Laure Jacquemart et Marie Cors d'avoir accepté d'être les lectrices de mon mémoire et pour l'intérêt qu'elles y ont porté.

Enfin, je suis reconnaissante envers mes parents pour leur soutien émotionnel et leurs encouragements constants. Finalement, un grand merci à Charlotte Descamps pour la relecture attentive de ce manuscrit.

Table des matières

Remerciements.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
1. Introduction.....	1
2. État de l'art	2
2.1. Pollution atmosphérique et état des lieux en Wallonie.....	2
2.1.1. Contexte historique et réglementation globale de la qualité de l'air.....	2
2.1.2. Cycle de la pollution de l'air et principaux polluants atmosphériques.....	4
2.1.3. Éléments traces métalliques	8
2.1.4. Pollution en éléments traces métalliques dans l'air.....	9
2.1.5. Suivi physico-chimique des éléments traces métalliques dans l'air.....	12
2.2. Biosurveillance de la qualité de l'air	15
2.2.1. Contexte général et différentes approches de biosurveillance	15
2.2.2. Principe de bioaccumulation	16
2.2.3. Bioaccumulation par les lichens.....	18
2.2.4. Mécanisme d'accumulation des éléments traces métalliques	21
3. Objectifs et démarche	23
4. Matériels et méthodes	24
4.1. Sites d'études.....	24
4.2. Archives environnementales	27
4.3. Procédure d'échantillonnage des lichens.....	28
4.3.1. Échantillons actuels	28
4.3.2. Échantillons historiques	29
4.3.3. Préparations des échantillons.....	29
4.4. Analyse chimique.....	30
4.4.1. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif.....	30
4.4.2. Précision liée à la procédure et à l'analyse	30
4.4.3. Données complémentaires	32
4.5. Traitement des données.....	33
4.5.1. Analyse statistique	33
4.5.2. Facteur d'enrichissement	34
5. Distribution actuelle des dépôts atmosphériques en éléments traces métalliques	35

5.1. Niveau de pollution totale en éléments traces métalliques en Wallonie	35
5.1.1. Concentrations totales.....	35
5.1.2. Facteurs d'enrichissement totaux.....	37
5.2. Relation entre éléments traces métalliques	39
5.3. Distribution spatiale et facteurs d'influence	41
5.3.1. Corrélation des éléments traces métalliques avec des variables d'influence	42
5.3.2. Zoom sur l'influence du trafic routier au niveau local	43
5.3.3. Zoom sur l'influence du trafic routier au niveau communal	47
5.3.4. Cartographie des éléments traces métalliques.....	48
6. Évolution temporelle des dépôts atmosphériques en éléments traces métalliques	53
6.1. Concentrations en éléments traces métalliques dans les herbiers	53
6.1.1. Concentrations totales historiques	53
6.1.2. Facteurs d'enrichissement historiques	53
6.2. Évolution des relations entre éléments	58
6.3. Distribution spatiale des niveaux de contamination historique en Wallonie	59
6.4. Relation entre le fonds pédogéochimique et les niveaux de contamination historiques dans les lichens	63
7. Conclusion et perspectives	65
Références.....	67
Annexes.....	77

Liste des figures

Figure 1: Emissions des principaux polluants, en millions (M) de tonnes par an, dans l'Union européenne entre 1990 et 2021 (European Environment Agency, 2022).	3
Figure 2: Cycle général de la pollution atmosphérique (Autorité de Contrôle des Nuisances Aéroportuaires, 2021).	4
Figure 3: Échelles spatiale et temporelle de la dispersion des polluants atmosphériques. Les polluants ayant une durée de vie très courte sont transportés sur de plus petites échelles spatiales (Source : https://omer7a.obs-mip.fr).	5
Figure 4: Répartition des émissions mondiales totales de gaz à effet de serre en %, en 2021 (Ministre de la transition énergétique, 2023).	7
Figure 5: Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis leur émission jusqu'à leur accumulation dans la chaîne alimentaire (Gouzy et Ducos, 2014).	9
Figure 6: Cartographie issue de l'atlas de Belgique des industries de base de 1950 à 1972 de Belgique (Source : Atlas de Belgique, planche 40).	10
Figure 7: Émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques de l'industrie extractive et manufacturière en Wallonie entre les années 1990 et 2020 (SPW, 2023).	11
Figure 8: Sites industriels à risque et à fort potentiel de pollution. * Directive "Seveso III" 2012/18/UE. ** Sites utilisant des produits polluants selon les critères du Règlement (CE) n° 166/2006, répertoriés dans le registre E-PRTR. *** La densité des sites soumis au registre E-PRTR est représentée via un aplat de couleur sur le territoire communal avec des valeurs de densité comprises entre > 0 et 4,5 sites/10 km ² (Source : SPW Environnement, 2021).	12
Figure 9: Stations de mesure des éléments traces métalliques dans l'air en Wallonie.	14
Figure 10: Principaux types de thalle rencontrés chez les lichens : crustacé (a), foliacé (b), fruticuleux (c) et complexe (d). (Source : Cédric Daguet – Place de la Nature, 2021).	18
Figure 11 : Échelle d'interprétation des concentrations des ETM (exprimées en µg/g de poids sec) dans les lichens en fonction des altérations environnementales, représentant les écarts par rapport aux niveaux naturels de référence (Bargagli et Nimis, 2002).	20
Figure 12: Répartition des sites d'étude en Wallonie et communes limitrophe. La rose des vents indique la provenance des vents dominants à partir de trois villes situées aux extrémités de la Wallonie : Tournai, Liège, et Arlon.	24
Figure 13: Localisation des sites d'étude dans les ensembles paysagers de la Wallonie (Droeven et al., 2004).	25
Figure 14: Distribution du nombre d'herbiers par année.	27
Figure 15: Herbar de <i>Xanthoria parietina</i> collecté par J. De Sloover de 1954. Cet herbar ne fait pas partie de la sélection utilisée pour ce mémoire.	28
Figure 16: Gammes des concentrations totales des échantillons actuels (n = 124) en Wallonie (tous sites confondus) et représentation des seuils de naturalité moyenne (vert) et d'altération moyenne (rouge) selon l'échelle de Nimis et Bargagli (2002).	36
Figure 17: Gammes des FE (normalisation à l'UCC et Ti) des échantillons actuels (n = 124) en Wallonie. Les lignes horizontales en bleu pointillées correspondent aux FE de 0,5 et 2 et la ligne horizontale pleine correspond au FE de 10.	37

Figure 18: Analyse en composante principales basée sur des concentrations des ETM dans les échantillons actuels, par variable (a) et par site sur la première dimension (b) et sur la deuxième dimension (c). Les points en rose saumon représentent les sites d'études en zone rurale et les triangles bleus représentent les sites en zone urbaine/semi-urbaine.	41
Figure 19: Corrélation de Spearman entre les variables d'influence et les FE des ETM des échantillons actuels.	43
Figure 20: Distance des sites d'étude à la route la plus proche (en m).	44
Figure 21: Diagramme en boîte des FE actuels en fonction des classes de niveaux de route (primaire, secondaire et tertiaire). Seuls les sites d'étude situés à moins de 25 m ont été pris en compte.	46
Figure 22: Influence de l'intensité du trafic routier en véhicule.km à l'échelle communale sur les niveaux de concentrations actuelles en µg/g pour Cd (a), Zn (b), Sn (c) et Sb (d).	48
Figure 23: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en Zn dans les échantillons actuels en Wallonie.	49
Figure 24: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en Cd dans les échantillons actuels en Wallonie.	49
Figure 25: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en Sb dans les échantillons actuels en Wallonie.	50
Figure 26: Distribution des sites d'étude et des industries EPRT en Wallonie, avec les zones d'influence des vents dominants.	52
Figure 27: Gamme des concentrations totales en µg/g des échantillons historique (n = 42) en Wallonie, ainsi que les seuils de naturalité moyenne (en vert) et d'altération moyenne (en rouge), basés sur l'échelle de Nimis et Bargagli (2002).	53
Figure 28: Gammes des FE (normalisation à l'UCC et Ti) des herbiers (n = 42) en Wallonie (tous sites confondus). Les lignes horizontales pointillées de couleur bleue correspondent aux FE de 0,5 et 2, tandis que la ligne pleine représente le FE de 10, distinguant	54
Figure 29: Comparaison temporelle entre les herbiers et les échantillons sur base des FE des ETM entre la période historique et actuelle. Seuil de significativité : *p < 0,05 ; **p < 0,01 et ***p < 0,001 (test de Wilcoxon).	56
Figure 30: Comparaison de la prévalence des ETM entre périodes historique et actuelle, basée sur les rapports des FE. Les lignes noires représentent les écarts-types.	57
Figure 31: Analyse en composante principale sur base des FE des ETM des échantillons actuels (en rose) et historiques (en bleu).	59
Figure 32: Evolution des niveaux de pollution en Pb en Wallonie, indiquée par le rapport des FE historiques sur les FE actuels. Un ratio inférieur à 1 signifie une pollution plus élevée actuellement, tandis qu'un rapport supérieur à 1 indique une contamination plus importante dans le passé.	60
Figure 33: Evolution des niveaux de pollution en As en Wallonie, indiquée par le rapport des FE historiques sur les FE actuels. Un ratio inférieur à 1 signifie une pollution plus élevée actuellement, tandis qu'un rapport supérieur à 1 indique une contamination plus importante dans le passé.	61
Figure 34: Evolution des niveaux de pollution en Sb en Wallonie, indiquée par le rapport des FE historiques sur les FE actuels. Un ratio inférieur à 1 signifie une pollution plus élevée	

actuellement, tandis qu'un rapport supérieur à 1 indique une contamination plus importante dans le passé.	62
Figure 35: Comparaison des fonds pédogéochimiques en mg/kg avec les concentrations dans les herbiers de lichens en µg/g.	64

Liste des tableaux

Tableau 1: Moyennes annuelles de l'année 2023, en ng/m ³ , des ETM réglementés vis-à-vis des valeurs légales des directives européennes 2008/50/CE (Pb) et 2004/107/CE (As, Cd, Ni) (AWAC & ISSeP - www.wallonair.be).	14
Tableau 2: Valeurs de référence en éléments traces métalliques dans l'air avec les valeurs guides de l'OMS et critères d'intervention et de qualité AwAC. (Source : réseaux de surveillance de la qualité de l'air – Rapport 2021).	15
Tableau 3: Recouvrements moyens (% , n = 5) obtenus par rapport aux échantillons de référence.	31
Tableau 4: Bruits des blancs analytiques en %.	31
Tableau 5: Comparaison des concentrations en ETM (moyenne et écart-type) avec la bibliographie. (a ; Bergamaschi et al., 2002) (b ; Gür et Yaprak, 2011) (c ; Bargagli et al., 2002) (d ; Agnan, 2013).	36
Tableau 6: Comparaison des FE avec la bibliographie, (Bergamaschi et al., 2002 ; Varrica et al., 2022 ; Veschambre, 2006). Les valeurs des FE supérieures à 10 sont en gras.	39
Tableau 7: Températures maximales et minimales moyennes dans l'ensemble des sites d'études, ...	77
Tableau 8: Description des herbiers de <i>Xanthoria parietina</i> sélectionnés pour l'étude, ...	78
Tableau 9: Variables d'influences analysées sur les niveaux de pollution en ETM.	80

1. Introduction

La pollution atmosphérique constitue un défi majeur du xxi^e siècle, étant responsable d'environ sept millions de décès prématurés dans le monde chaque année, ainsi que d'importantes perturbations des écosystèmes terrestres (Organisation mondiale de la Santé, 2022). En raison de son passé industriel étroitement lié à la sidérurgie, à l'extraction et à la transformation des métaux ferreux et non-ferreux, la Wallonie est particulièrement touchée par la pollution atmosphérique en éléments traces métalliques¹ (ETM).

Dans ce contexte, un réseau de surveillance constitué de capteurs physico-chimiques pour le suivi des ETM (Cd, Ni, Pb et As) est disposé principalement le long du sillon Sambre-et-Meuse, autour des industries émettrices. Cependant, peu de stations de surveillance de la pollution de l'air se trouvent hors de cette région et tous les ETM ne sont pas mesurés, ce qui rend la biosurveillance particulièrement intéressante. De plus, ce système, plutôt récent, ne contient pas de données historiques sur cette pollution.

Ainsi, ce mémoire utilise la bioaccumulation par les lichens pour combler ces lacunes et évaluer la pollution en ETM. Résultant d'une symbiose entre une algue et un champignon, ces organismes cosmopolites possèdent des caractéristiques morphologiques qui les rendent particulièrement sensibles à la pollution atmosphérique. Ils dépendent en grande partie des dépôts atmosphériques pour leur métabolisme et leur nutrition car ils ne possèdent ni cuticule ni racine. Les polluants ainsi absorbés permettent d'évaluer les niveaux de concentrations de ces éléments dans un environnement (Sujetoviené, 2015).

Les objectifs de ce mémoire sont : (1) d'évaluer la distribution spatiale actuelle des niveaux de pollution en ETM en Wallonie ; et (2) d'analyser l'évolution dans le temps des niveaux de contamination en ETM en Wallonie au cours de la deuxième moitié du xx^e siècle.

Pour atteindre ces objectifs, les collections historiques de l'Université de Liège (ULiège) et de l'Université catholique de Louvain (UCLouvain) ont été utilisées. Parmi ces collections, 42 spécimens de l'espèce *Xanthoria parietina* répartis en Wallonie et communes limitrophes ont été échantillonnés dans les herbiers. Les concentrations en ETM ont été comparées avec celles des échantillons actuels sur chaque site d'étude. Outre l'analyse spatiale et temporelle, l'utilisation de la bioaccumulation lichénique constitue un outil complémentaire et pertinent, particulièrement dans les régions dépourvues de stations de surveillance, pour évaluer les niveaux d'exposition à des substances potentiellement toxiques pour la population.

¹ Les ETM sont des métaux et métalloïdes présents en très faibles quantités dans l'environnement, pouvant être toxiques à des concentrations élevées.

2. État de l'art

2.1. Pollution atmosphérique et état des lieux en Wallonie

2.1.1. Contexte historique et réglementation globale de la qualité de l'air

Depuis l'industrialisation et l'urbanisation croissante de nos sociétés, l'humain est devenu un perturbateur significatif des équilibres naturels (Organisation mondiale de la Santé, 2021). En effet, au cours de la révolution industrielle, la situation s'est fortement détériorée, principalement en raison de l'utilisation généralisée du charbon comme principale source d'énergie fossile au cours du xx^e siècle. Cela a entraîné des événements marquants tels que le "grand smog" de Londres en 1952, qui a causé un nombre important de décès prématurés (Bell et al., 2004).

En réponse à ces épisodes de pollution, des mesures en matière de protection de l'air ont été adoptées. Par exemple, la loi américaine sur la protection de l'air en 1947, suivie du *Clean Air Act* aux États-Unis en 1955 et au Royaume-Uni en 1956, ont marqué le début des législations visant à améliorer la qualité de l'air (Petit, 2000).

Au fil du temps, la perception de la pollution de l'air a évolué. Dans les années 1970-1980, les préoccupations étaient principalement centrées sur ses effets sur la santé humaine. Progressivement, une reconnaissance croissante des impacts de la pollution de l'air sur les écosystèmes et la biosphère a émergé, en réponse à des défis comme l'accentuation de l'effet de serre, les retombées acides et la détérioration de la couche d'ozone stratosphérique (Petit, 2000).

Malgré les progrès dans les réglementations ayant entraîné une diminution des émissions des principaux polluants atmosphériques dans l'Union européenne (**Figure 1**), la pollution de l'air demeure un enjeu environnemental majeur du xxi^e siècle. Elle se manifeste par la présence de substances chimiques, physiques ou biologiques qui altèrent les caractéristiques naturelles de l'atmosphère, tant dans l'environnement intérieur qu'extérieur. De manière générale, ces polluants de l'air causent divers problèmes sanitaires chez les humains et peuvent perturber le fonctionnement des écosystèmes (Elichegaray et al., 2010).

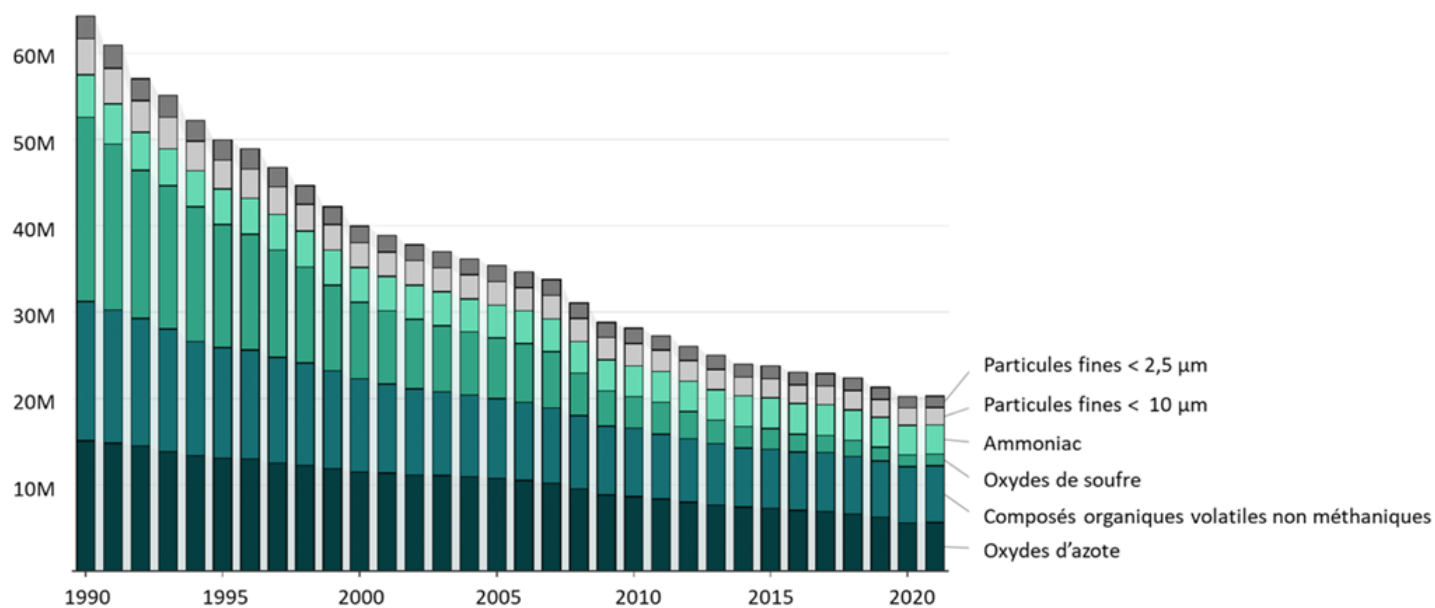


Figure 1: Emissions des principaux polluants, en millions (M) de tonnes par an, dans l'Union européenne entre 1990 et 2021 (European Environment Agency, 2022).

Pour lutter contre ce problème, les lignes directrices de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) sur la qualité de l'air proposent des recommandations au niveau mondial pour les seuils de qualité de l'air et les objectifs intermédiaires concernant les principaux polluants atmosphériques, notamment les matières particulaires en suspension (PM₁₀ et PM_{2,5}), l'ozone, le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre et le monoxyde de carbone. Ces directives, bien que non contraignantes sur le plan juridique, orientent les décideurs dans l'élaboration de politiques visant à réduire la pollution atmosphérique et ses impacts sur la santé (Organisation mondiale de la Santé, 2021).

Au niveau européen, les normes de qualité de l'air imposent des limites contraignantes pour améliorer la qualité de l'air dans les pays membres, même si elles sont moins strictes que celles de l'OMS. Selon un rapport publié en 2023 par l'Agence européenne pour l'environnement (AEE), la qualité de l'air dépend fortement de la ville européenne considérée, mais la plupart des citoyens européens sont exposés à des niveaux de pollution aux particules fines dépassant les normes de santé de l'OMS (5 µg/m³). La pollution de l'air impacte également l'économie en augmentant les coûts de santé, en réduisant la productivité des travailleurs et en causant des dommages environnementaux aux sols, aux cultures, aux forêts, ainsi qu'aux milieux aquatiques. En Europe, les principaux émetteurs de polluants atmosphériques sont le transport routier, l'agriculture, les centrales électriques, l'industrie et les ménages (Agence Européenne de l'environnement, 2017, 2022, 2023b, 2023a)

Au niveau belge, la qualité de l'air a continué de s'améliorer, avec des réductions notables des concentrations de PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂, et SO₂ par rapport aux années précédentes. Bien que les valeurs limites européennes pour ces polluants n'aient pas été dépassées, les

recommandations plus strictes de l'OMS ont souvent été franchies. Par exemple, 75 % de la population est exposée à des niveaux de PM_{10} supérieurs recommandés par l'OMS. Pour évaluer la qualité de l'air, la Belgique utilise le « BELAQI », un indice basé sur les concentrations de quatre polluants (PM_{10} , $PM_{2,5}$, O_3 et NO_2). Il offre une évaluation synthétique de la qualité de l'air, allant de 1 à 10, où une valeur plus élevée correspond à une moins bonne qualité de l'air (Fierens et al., 2023).

2.1.2. Cycle de la pollution de l'air et principaux polluants atmosphériques

Les polluants atmosphériques subissent divers processus de transformations physico-chimiques et de transport, influencés par les conditions météorologiques. Comprendre la pollution de l'air requiert la prise en compte de plusieurs facteurs interdépendants, rendant ce phénomène particulièrement complexe (Figure 2) (Pénard-Morand et Annesi-Maesano, 2004; Watson et al., 1988).

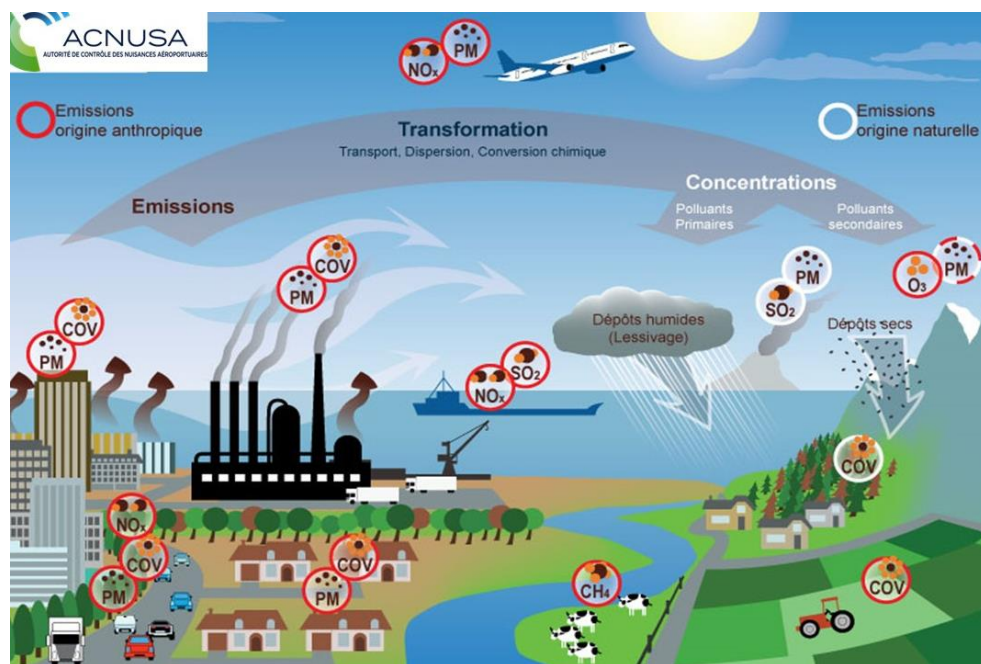


Figure 2: Cycle général de la pollution atmosphérique (Autorité de Contrôle des Nuisances Aéroportuaires, 2021).

Parmi ces facteurs, les sources de pollution sont variées et incluent des activités naturelles (activités volcaniques, érosion des sols, feux de forêt) ainsi que des activités humaines (combustion de combustibles fossiles, transports, agriculture, émissions industrielles). Une fois émises dans l'atmosphère, ces substances se comportent différemment selon leur nature. Les polluants atmosphériques peuvent être émis directement sous forme de polluants primaires ou résulter de transformations physico-chimiques dans l'atmosphère, créant ainsi des polluants secondaires (Pénard-Morand et Annesi-Maesano, 2004; Rabinowit et Greppin, 1997).

Cette diversité dans la nature des polluants influence également leur durée de séjour dans l'atmosphère. En effet, la durée de séjour des polluants varie en fonction de leur stabilité, de leur composition et de leurs caractéristiques physico-chimiques, ce qui complique la détermination précise des sources de pollution (**Figure 3**; Sonwani et Saxena, 2016). Par exemple, les polluants plus stables et persistants, comme N_2O , peuvent se déplacer sur de longues distances, rendant leur traçabilité plus difficile.

Après avoir été émis, les polluants finissent par retomber sur les surfaces terrestres via différents processus de dépôt. Les mécanismes de dépôt peuvent être classés en deux catégories principales : le dépôt humide et le dépôt sec. Le dépôt humide se produit lorsque les polluants sont transportés sous forme aqueuse, dissoute ou particulaire, et précipitent sous forme de pluie, de neige ou d'autres types de précipitations. À l'inverse, le dépôt sec se produit sans précipitation, par sédimentation directe des polluants sur les surfaces (Zannetti, 1990).

Ainsi, toutes ces différentes étapes du cycle général de pollution de l'air rendent difficile la détermination des sources de pollution atmosphérique et l'évaluation de leurs effets sur la santé et l'environnement (Turner, 2018). Pour mieux comprendre les impacts des polluants, il est nécessaire d'examiner les conséquences de leurs dépôts sur les surfaces terrestres.

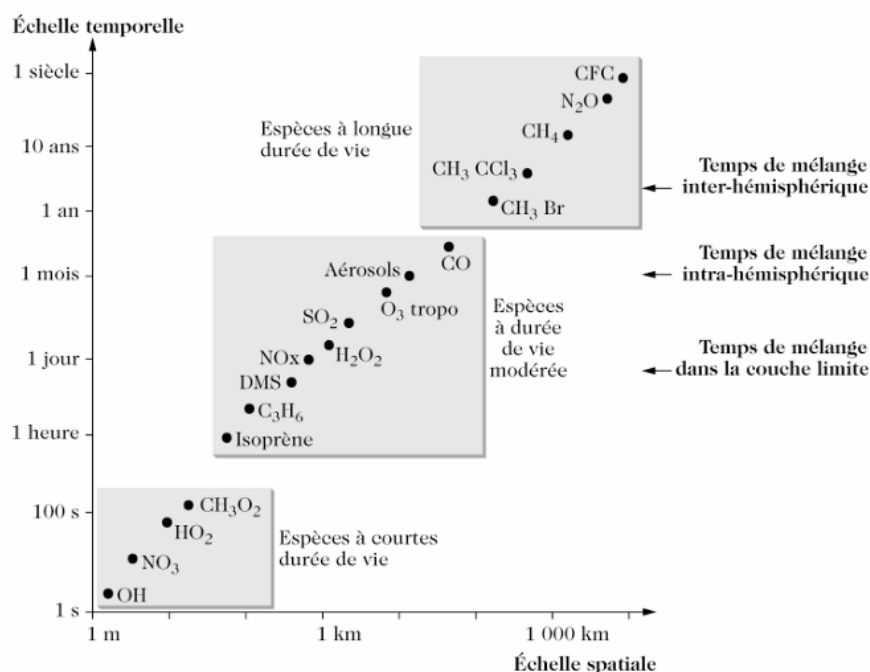


Figure 3 : Échelles spatiale et temporelle de la dispersion des polluants atmosphériques. Les polluants ayant une durée de vie très courte sont transportés sur de plus petites échelles spatiales (Source : <https://omer7a.obs-mip.fr>).

Afin d'évaluer ces impacts, Nilsson (1988) a développé le concept de charge critique pour évaluer les effets de la contamination par un ou plusieurs polluants sur un écosystème. Ce concept est défini comme la quantité maximale de dépôt de ces polluants en deçà de laquelle

aucun effet néfaste n'est observé sur les éléments sensibles spécifiés de l'environnement, selon les connaissances actuelles.

Les principaux, par ordre décroissant d'impact sur la santé, sont les particules fines, l'ozone troposphérique, les substances acidifiantes et les micropolluants (Ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires, 2023). Pour distinguer plus précisément les effets spécifiques des différents polluants, il est utile de les regrouper par famille en fonction de leur impact sur l'environnement.

Polluants acidifiants

Les composés NO_x et SO_2 sont parmi les principaux polluants responsables de l'acidification des sols et des eaux. Les émissions anthropiques principales de ces polluants sont issues de l'usage de combustibles fossiles, particulièrement les centrales électriques au charbon et au fioul, ainsi que du trafic routier (Bouwman et al., 2002). Une fois émis dans l'atmosphère, ces polluants sont transformés en acides forts tels que H_2SO_4 et HNO_3 dans l'atmosphère, retombent au sol sous forme de pluie acide, de brume ou de neige, et sont absorbés par les écosystèmes aquatiques et terrestres (Kim et Chae, 2016; Larssen et al., 2006). Les retombées acides ont divers effets néfastes sur l'environnement, notamment la diminution du pH des sols et des eaux, entraînant la perturbation des plantes et des animaux, ce qui peut engendrer la dégradation des écosystèmes. Par exemple, en raison des précipitations acides, les poissons ont montré une augmentation de la mortalité, des échecs de reproduction et une réduction de la croissance (Singh et Agrawal, 2008). Pour illustrer l'ampleur de ce problème, l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) a estimé que les dépassements des charges critiques pour l'acidification se sont produits sur environ 4 % de la superficie des écosystèmes européens en 2020 (Agence Européenne de l'environnement, 2022; EMEP, 2022).

Polluants eutrophisants

L'eutrophisation des écosystèmes est principalement due aux dépôts d'azote provenant des émissions anthropiques de NH_3 , associées à l'agriculture, et de NO_x , liées au secteur de l'industrie et du transport. L'activité humaine a considérablement altéré le cycle biogéochimique mondial de l'azote, doublant approximativement son taux d'entrée dans le cycle terrestre de l'azote, avec une tendance à la hausse persistante (Galloway et al., 1995; Vitousek, Aber, et al., 1997; Vitousek, Mooney, et al., 1997). Cette altération du cycle de l'azote entraîne une accumulation excessive de nutriments, notamment l'azote et le phosphore, dans les milieux aquatiques. Ce phénomène, connu sous le nom d'eutrophisation, favorise la croissance excessive de biomasse d'espèces nitrophiles et provoque une diminution de l'oxygène dissous dans l'eau. En conséquence, cette réduction de l'oxygène disponible perturbe les habitats aquatiques et terrestres, entraînant la mort de nombreuses espèces et conduisant

ainsi à une baisse importante de la biodiversité (Smith et al., 1999). La gravité de ce problème est mise en évidence par la Troisième Perspective sur l'Air Propre de la Commission européenne, qui a révélé qu'en 2020, les charges critiques pour le dépôt de l'azote ont été dépassées dans 75 % de la surface totale des écosystèmes européens (Agence Européenne de l'environnement, 2022; Commission européenne, 2022).

Polluants photochimiques

La pollution photochimique ou « smog » résulte de réactions complexes impliquant des précurseurs, notamment les composés NO_x , COV et CO, et le rayonnement ultra-violet solaire, aboutissant à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (Vaslin-Reimann, 2019). L'ozone se trouve naturellement dans la troposphère et la stratosphère, mais les activités humaines contribuent majoritairement à sa formation troposphérique. Cette augmentation de l'ozone troposphérique participe au renforcement de l'effet de serre et favorise les pluies acides (Aneja et al., 1991; Mégie, 2001). En 2021, 18 % des surfaces européennes ont été exposées à des niveaux d'ozone dépassant le seuil de valeur cible, causant des dommages significatifs à la végétation et à la biodiversité, en plus des effets néfastes sur la santé humaine (European Environment Agency, 2023).

Polluants impactant le climat

Contribuant aux deux tiers des émissions totales, CO_2 est le principal gaz à effet de serre, issu surtout de l'usage des combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon. D'autres gaz à effet de serre, tels que CH_4 et N_2O , bien qu'émis en moindre quantité (**Figure 4**), ont un impact notable sur le changement climatique, avec des temps de résidence dans l'atmosphère très longs, de l'ordre du siècle pour les composés CFC, par exemple. Les aérosols troposphériques, qui seront détaillés dans le point suivant, influencent également le forçage radiatif à la fois de manière directe en diffusant et en absorbant la lumière solaire, et de manière indirecte en modifiant les propriétés des nuages et leur formation (Abdul-Razzak, 2012; Shine, 2000).

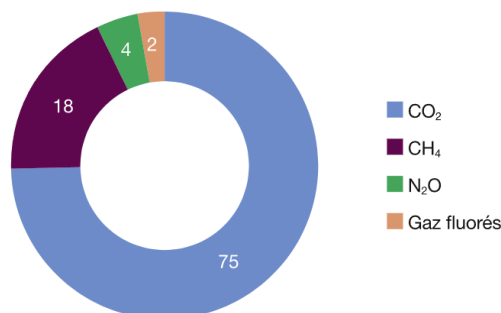


Figure 4: Répartition des émissions mondiales totales de gaz à effet de serre en %, en 2021 (Ministère de la transition énergétique, 2023).

Aérosols troposphériques

Les aérosols troposphériques, également appelés matières particulaires (PM) ou poussières en suspension, peuvent être d'origine naturelle ou anthropique, et constituent un mélange varié de particules solides et liquides qui subissent des variations constantes de taille et de composition chimique dans l'espace et le temps. Deux types de particules sont particulièrement encadrées au niveau européen (directives 2008/50/CE), les PM₁₀, dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm et les PM_{2,5}, dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5 µm (Conseil d'État, 2017). Ces PM contiennent souvent plusieurs éléments minéraux, comme Si, Ca, et Pb, ainsi que divers composés organiques tels que les dioxines et les furanes (Sonwani et Saxena, 2016).

2.1.3. Éléments traces métalliques

L'appellation « métaux lourds » est associée aux éléments métalliques dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm³. Cependant, cette définition est imprécise et exclut les métaux plus légers et les métalloïdes. Le terme « éléments traces métalliques » est alors préféré et regroupe les éléments à caractéristique métallique (Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, *etc.*) présents en faible quantité dans l'environnement (Pourret, 2018). Cette notion, dans le cadre de ce mémoire, inclura également les métalloïdes (As, Sb, *etc.*), qui sont des éléments chimiques présentant des caractéristiques intermédiaires entre les métaux et les non-métaux.

Sources des éléments traces métalliques

À l'exception de Hg qui est principalement sous forme gazeuse, les ETM se présentent sous forme particulaire dans l'atmosphère. Ils sont inclus dans différentes fractions de particules atmosphériques. Les ETM peuvent être émis dans l'atmosphère par des processus naturels (e.g. volcans, érosions éoliennes des sols, embruns marins, feux de forêts, *etc.*) ou par des processus anthropiques, notamment l'usage de combustibles fossiles (industrie, chauffage, transport), la métallurgie et l'incinération de déchets (Lee Jr. et von Lehmden, 1973; Nriagu, 1989a).

Effets des éléments traces métalliques sur la santé humaine et sur l'environnement

Certains ETM, naturellement présents dans l'alimentation, l'air et l'eau, sont des oligo-éléments indispensables à la régulation de fonctions biologiques vitales chez l'humain (Fe, Zn, Cu, *etc.*). Cependant, au-delà d'un certain seuil, tout ETM devient toxique pour l'organisme (Timothy et Tagui Williams, 2019). De plus, certains ETM, notamment Hg, Pb et Cd, n'ont aucun effet vital ou bénéfique connu sur les organismes vivants, et leur accumulation peut causer des maladies graves (Mittra et al., 2022). Les végétaux et animaux peuvent assimiler des éléments

métalliques, qui seront ainsi transmis à l'humain via bioamplification dans la chaîne alimentaire (**Figure 5**). Les ETM peuvent dès lors perturber les fonctions métaboliques en s'accumulant dans les organes vitaux tels que le cœur, le cerveau, les reins, les os, le foie et le système endocrinien, perturbant ainsi leur fonctionnement. Les effets des ETM peuvent donc être toxiques sur la santé, ainsi que neurotoxiques, carcinogènes, mutagènes ou tératogènes (Ernst, 2002). Chez les enfants notamment, des ETM comme Pb peuvent retarder le développement cérébral et la croissance (Zhang et al., 2012).

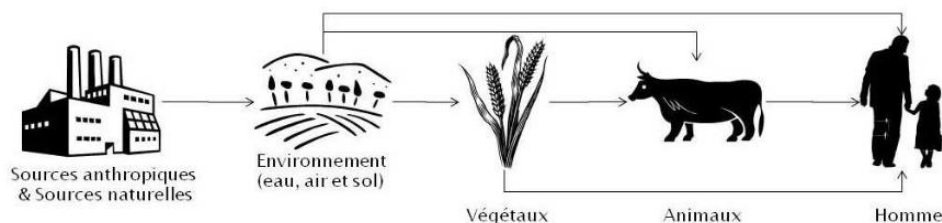


Figure 5: Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis leur émission jusqu'à leur accumulation dans la chaîne alimentaire (Gouzy et Ducos, 2014).

Concernant l'environnement, les ETM sont biopersistants et perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures. Ils s'accumulent dans les organismes vivants, de manière plus ou moins importante selon l'élément, où ils perturbent les mécanismes et les équilibres biologiques et se bioamplifient le long de la chaîne alimentaire (Wong et al., 2006). Les plantes exposées à des ETM toxiques subissent un stress oxydatif, entraînant des dommages cellulaires et perturbant l'équilibre ionique. Par exemple, l'excès de Pb perturbe les voies métaboliques et la photosynthèse. De manière générale, des niveaux excessifs en ETM peuvent induire un stress oxydatif, endommager l'ADN et perturber les voies de biosynthèse de diverses biomolécules essentielles, telles que les protéines, les acides nucléiques et les lipides (Nadal et al., 2004; Olowoyo, 2015).

2.1.4. Pollution en éléments traces métalliques dans l'air

État depuis le début de l'industrialisation

À partir du milieu xix^e siècle, la Wallonie connaît une expansion industrielle importante, stimulée par l'exploitation du charbon et l'utilisation de la machine à vapeur dans les secteurs textile et métallurgique (**Figure 6**). Les grandes industries de l'époque, principalement situées sur le sillon Sambre-et-Meuse (Cockerill, Orban, Huart-Chapel, Boël, etc.) avaient développé un complexe industriel comprenant cokeries, hauts-fourneaux, fonderies et aciéries (Peters et al., 2010).

Cette forte activité industrielle a laissé des traces durables sur l'environnement. Une étude récente sur les dépôts atmosphériques résultant de ces activités a révélé des concentrations significatives de Cd, Pb, Sb et Zn dans les sols des vallées de la Meuse et de la Vesdre, principalement dues à la métallurgie des métaux non ferreux (Dassargues et al., 2020). En raison de son riche passé industriel, surtout dans les secteurs de la sidérurgie et de la transformation des métaux non ferreux, la Wallonie est particulièrement exposée à la contamination par des dépôts d'ETM dans l'air, les sols et les eaux.

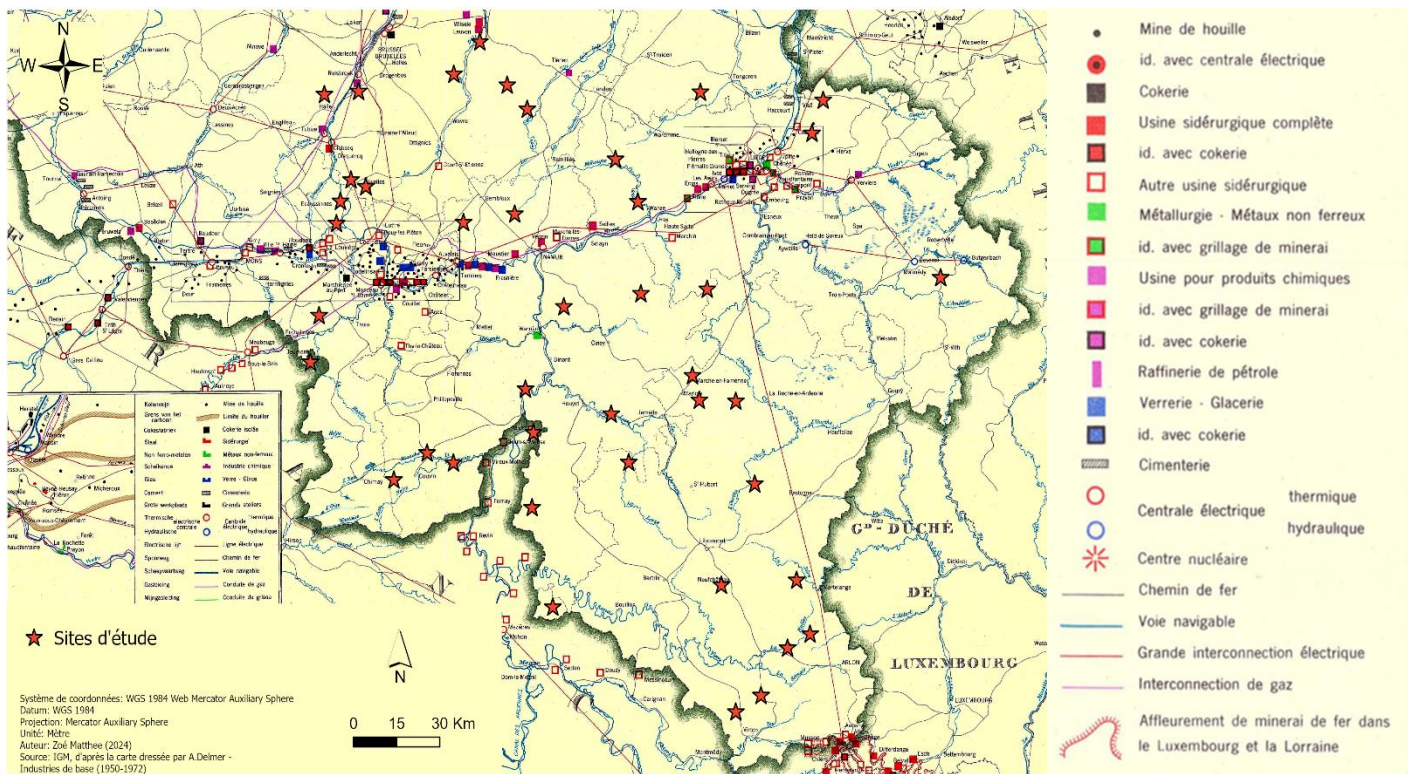


Figure 6: Cartographie issue de l'atlas de Belgique des industries de base de 1950 à 1972 de Belgique (Source : Atlas de Belgique, planche 40).

État actuel

Malgré la baisse de ses émissions au cours des 30 dernières années, le secteur industriel demeure actuellement le principal émetteur de polluants atmosphériques, en particulier l'industrie extractive et manufacturière (**Figure 7** ; SPW, 2023). Ces diminutions sont dues à des mesures d'abattement des particules via la révision des permis environnementaux, au remplacement du charbon et du fioul lourd par le gaz naturel, et à la fermeture des installations sidérurgiques en raison de la conjoncture économique.

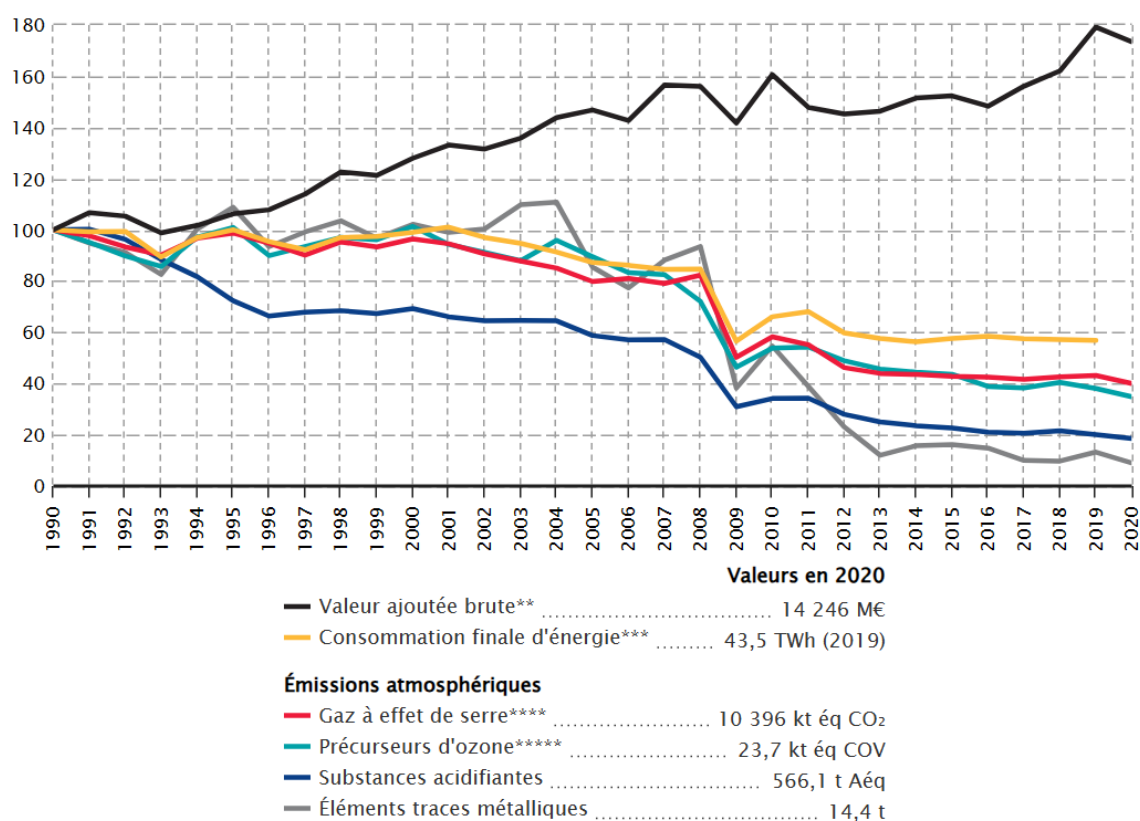


Figure 7: Émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques de l'industrie extractive et manufacturière en Wallonie entre les années 1990 et 2020 (SPW, 2023).

En 2020, 90 % des émissions atmosphériques en Wallonie en ETM provenaient principalement de trois secteurs : l'industrie (34 %), le secteur résidentiel (29,9 %) et le secteur des transports (26,3 %) (Agence wallonne de l'Air et du Climat, 2023). Les sites industriels à risque et fort potentiel de pollution repris sur la carte ci-dessous (**Figure 8**) sont les sites Seveso², les établissements nucléaires et les entreprises rapportant au registre européen des rejets et des transferts de polluants (E-PRTR) qui sont représentées via un aplat de couleur sur le territoire communal. Ces entreprises E-PRTR fournissent des informations sur les émissions de 91 substances polluantes dans l'environnement, y compris les ETM. Nous pouvons observer qu'il y a une concentration plus importante le long du sillon Haine-Sambre-Meuse (communes en couleur brun clair et brun foncé) (AwAC - ISSeP, 2021; SPW, 2021).

² Les sites SEVESO sont des établissements industriels où des substances dangereuses (chimiques, toxiques, explosives, etc.) sont présentes au-dessus de certains seuils définis par la directive européenne SEVESO (SPW, 2021).

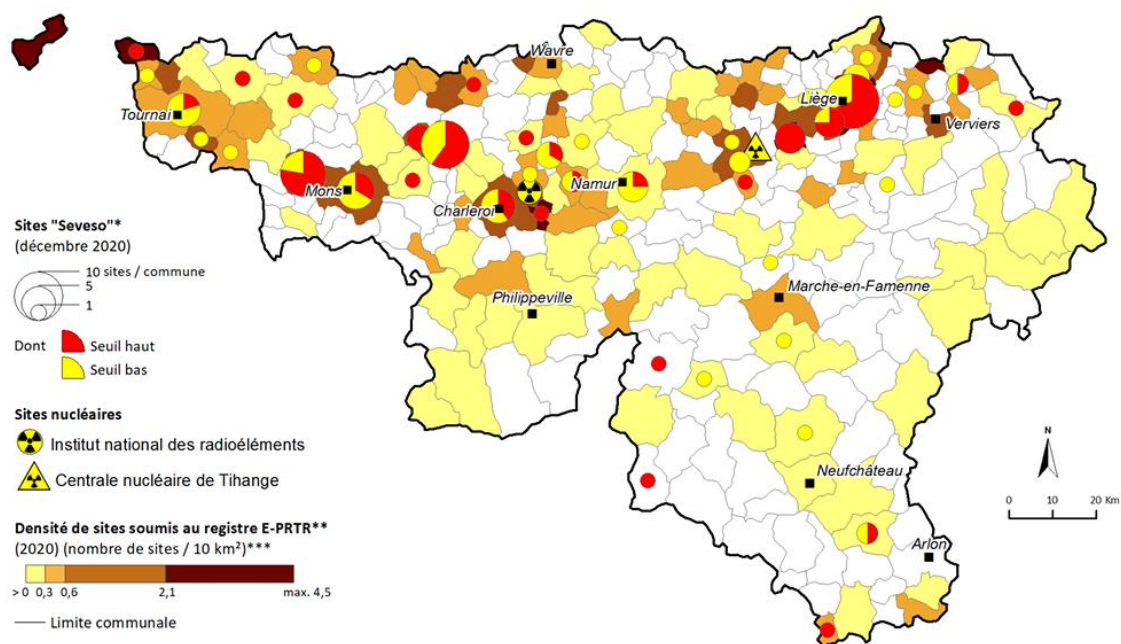


Figure 8: Sites industriels à risque et à fort potentiel de pollution. * Directive "Seveso III" 2012/18/UE. ** Sites utilisant des produits polluants selon les critères du Règlement (CE) n° 166/2006, répertoriés dans le registre E-PRTR. *** La densité des sites soumis au registre E-PRTR est représentée via un aplat de couleur sur le territoire communal avec des valeurs de densité comprises entre > 0 et $4,5$ sites/10 km² (Source : SPW Environnement, 2021).

2.1.5. Suivi physico-chimique des éléments traces métalliques dans l'air

Les premiers essais de mesure du plomb dans les particules en suspension dans l'air ont été réalisés en janvier 1973 à Ixelles. C'est à partir de 1977, que le réseau de surveillance de la qualité de l'air a évolué avec l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence des rayons X pour analyser les éléments traces métalliques, ce qui a entraîné une expansion du nombre de points et d'éléments analysés avec la première station de mesure installée en Région wallonne, à Engis en 1978 (SPW, 2000).

Actuellement en Wallonie, un dispositif de surveillance de la qualité de l'air est en place, comprenant divers réseaux spécialisés pour mesurer différents polluants. Deux principales catégories de réseaux de surveillance sont distinguées : les réseaux de mesure en temps réel, qui transmettent les données à un système centralisé et les mettent à disposition du public, et les réseaux de mesure différée, où les échantillons prélevés sur le terrain, notamment pour les ETM, sont analysés ultérieurement en laboratoire. À côté de ces réseaux fixes, la Wallonie possède également un réseau mobile permettant de mesurer la pollution dans les zones peu étudiées ou nécessitant une meilleure caractérisation de la pollution atmosphérique considérée.

Les réseaux de mesure en différé reposent sur la capture des polluants atmosphériques par une phase absorbante (polluants gazeux) ou un filtre (polluants solides), qui sont ensuite analysés en laboratoire. Ils peuvent être soit actifs, utilisant une pompe pour aspirer l'air vers la phase absorbante ou le filtre, soit passifs, capturant les polluants par diffusion ou sédimentation. Les polluants mesurés sont divers ETM, COV, NO_x, NH₃, *etc.* (AwAC - ISSeP, 2021).

Les ETM, prélevés dans les particules en suspension, sont mesurés à travers deux réseaux distincts :

- le **réseau métaux lourds ML** où les échantillons de particules en suspension totale (TSP) sont analysés par spectrométrie de fluorescence X.
- le **réseau métaux lourds EM** où les échantillons de particules PM₁₀ sont analysés par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS).

Les 18 stations de mesure en différé des ETM dans l'air sont localisées sur la **Figure 9** ci-dessous. Néanmoins, il est important de noter que même, si quelques stations décentrées existent, la plupart de celles-ci sont positionnées près des zones à risque le long du sillon Sambre-et-Meuse (e.g. sidérurgie, métallurgie de Zn et de Cu, centres urbains, *etc.*), soulignant l'importance de surveiller ces régions pour évaluer les impacts sur la qualité de l'air. Toutefois, vu le nombre limité de stations en dehors de cet axe industriel, on peut s'interroger sur la représentativité des données en Wallonie. De plus, le réseau belge de surveillance de la qualité de l'air est relativement récent, limitant de fait l'accès aux données historiques, souvent fragmentées et lacunaires et rendant l'analyse des tendances temporelles plus difficile.

Pour répondre aux réglementations européennes et aux préoccupations sanitaires, la législation wallonne fixe les teneurs maximales dans l'air pour quatre ETM : As, Cd, Ni et Pb. Les concentrations moyennes de l'année 2023 sont présentées dans le **Tableau 1**. On remarque qu'il manque, pour une raison inconnue, la station de mesure de Rixensart dans ce tableau. En complément, il y a également des valeurs de référence telles que les valeurs guides de l'OMS et les critères d'interventions et de qualité fixés par l'AwAC (**Tableau 2**).

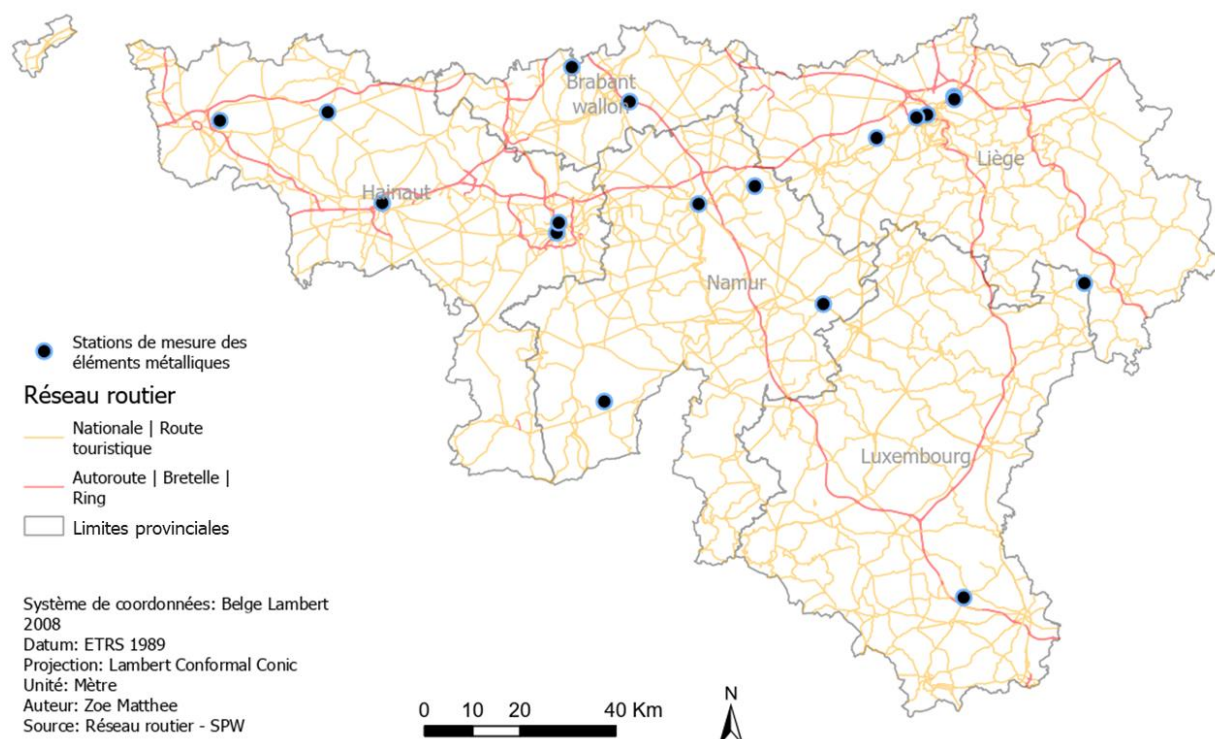


Figure 9: Stations de mesure des éléments traces métalliques dans l'air en Wallonie.

Tableau 1: Moyennes annuelles de l'année 2023, en ng/m³, des ETM réglementés vis-à-vis des valeurs légales des directives européennes 2008/50/CE (Pb) et 2004/107/CE (As, Cd, Ni) (AWAC & ISSeP - www.wallonair.be).

	Arsenic	Cadmium	Nickel	Plomb
Valeur limite annuelle	6 ng/m ³	5 ng/m ³	20 ng/m ³	500 ng/m ³
Province du Brabant Wallon				
Corroy le Grand	n/a	n/a	n/a	n/a
Province du Hainaut				
Ath	0,44	1,26	3,17	2,87
Charleroi	0,30	0,20	3,14	5,47
Havannes	0,27	0,11	0,73	2,32
Lodelinsart	0,33	0,21	4,74	7,07
Mons	0,26	0,14	1,11	3,53
Province de Liège				
Engis	0,38	0,36	0,91	8,51
Jemeppe-sur-Meuse	0,35	0,16	1,02	4,58
Saint-Nicolas	0,31	0,12	0,79	4,11
Province du Luxembourg				
Habay-la-Vieille	0,17	0,11	0,45	1,35
Petit-Thier	0,16	0,07	0,58	1,20
Province de Namur				
Dourbes	0,22	0,09	0,61	1,95
Namur	0,24	0,10	0,94	3,25
Scaligneaux	0,38	0,49	1,17	4,10
Sinsin	0,19	0,16	0,50	1,57

Tableau 2: Valeurs de référence en éléments traces métalliques dans l'air avec les valeurs guides de l'OMS et critères d'intervention et de qualité AwAC. (Source : réseaux de surveillance de la qualité de l'air – Rapport 2021).

	Valeurs guides OMS (ng/m ³)	Critères de qualité AWAC (ng/m ³)	Critères d'intervention AWAC (ng/m ³)
As	6,67×10 ⁻⁴	0,66	6
Cd	5	0,6	5
Cu	240	240	1000
Cr	2,5×10 ⁻⁵	0,025	0,25
Hg	1000	50 (formes inorganiques) et 20 (formes organiques)	500 (formes inorganiques) et 200 (formes organiques)
Ni	2,63×10 ⁻³	2,5	20
Pb	500	100	500
Zn	2000	2 000	18 000

2.2. Biosurveillance de la qualité de l'air

Compte tenu du nombre restreint de stations de surveillance de la qualité de l'air en Wallonie, en particulier hors des grands axes industriels, la biosurveillance s'avère être une approche intéressante et complémentaire aux techniques physico-chimiques utilisées pour étudier la pollution atmosphérique (Cuny, 2012).

2.2.1. Contexte général et différentes approches de biosurveillance

La biosurveillance est définie comme la mesure de la réponse des organismes vivants aux changements de la qualité de leur environnement auxquels ils sont sensibles. De manière générale, il existe deux types de biosurveillance : active, lorsqu'on transplante des échantillons sur le site d'étude, et passive, lorsqu'on effectue des prélèvements directs depuis le milieu étudié. Dans le cadre de ce mémoire, seule la biosurveillance passive a été réalisée.

Il existe quatre approches distinctes utilisées en biosurveillance (Benard et al., 2023; Cuny, 2012) :

- la **biointégration** : observation des fluctuations (changements dans la composition spécifique, abondance, fréquence et répartition des espèces, *etc.*) au sein des communautés, des populations et des groupes d'espèces,

- la **bioindication** : observation des dommages macroscopiques (altérations physiologiques, tissulaires ou morphologiques) sur les organismes (nécroses, chloroses, malformations florales et foliaires, *etc.*),
- le **biomarquage** : utilisation de marqueurs biologiques qui reflètent les altérations fonctionnelles ou structurelles au niveau physiologique, cellulaire, biochimique ou moléculaire,
- la **bioaccumulation** : utilisation d'organisme capable d'accumuler les polluants dans leurs tissus. Le bioaccumulateur est ainsi utilisé comme une matrice pour mesurer différents polluants accumulés depuis l'environnement.

La biosurveillance, applicable à différents types de milieux, sera le sujet principal de ce mémoire, se concentrant exclusivement sur la surveillance de la qualité de l'air. Bien que le concept ne soit pas récent, il a émergé réellement vers la fin du xix^e siècle avec l'utilisation des lichens, notamment par Nylander qui les a qualifiés d'« hygiomètres », car ces organismes réagissent aux niveaux de pollution de l'air (Nylander, 1866).

Il est essentiel de souligner que la biosurveillance ne doit pas remplacer les méthodes physico-chimiques, mais plutôt les compléter. En effet, bien que la biosurveillance végétale puisse fournir des indications sur les concentrations de polluants dans les milieux, elle présente des limites en raison de la complexité des paramètres impliqués dans l'estimation des concentrations réelles dans l'air. Cependant, le suivi biologique de la qualité de l'air est généralement simple et rapide. De plus, elle permet une évaluation directe des risques liés à la pollution de l'air et fournit des informations sur ses effets sur l'environnement, ce qui n'est pas toujours possible avec les méthodes traditionnelles de surveillance basées sur des analyses physiques et chimiques (Badamasi, 2017).

En théorie, de nombreux organismes vivants pourraient être utilisés dans la biosurveillance environnementale, mais en pratique, certains critères limitent le choix. En effet, pour les techniques de biosurveillance passive, les espèces doivent être largement répandues, sans risquer de les mettre en danger et elles doivent être échantillonnables toute l'année pour des suivis temporels. Ainsi, les plantes et les lichens, ces derniers appartenant au règne fongique, présentent différents avantages qui en font des organismes sentinelles de choix pour la biosurveillance de la pollution de l'air (Benard et al., 2023; Berrayah et al., 2016).

2.2.2. Principe de bioaccumulation

Conti et Conchetti (2001) ont défini des critères que les bioaccumulateurs doivent idéalement posséder pour être utilisés dans la biosurveillance de l'environnement :

- Accumuler le polluant sans être tués par les niveaux d'exposition.

- Avoir une large distribution géographique.
- Être abondants, sédentaires ou peu mobiles, et représentatifs de la zone de prélèvement.
- Être disponibles toute l'année et permettre le prélèvement de suffisamment de tissus pour l'analyse.
- Être faciles à collecter et résistants aux conditions de laboratoire, si nécessaire.
- Avoir un facteur de concentration élevé pour le contaminant étudié, permettant une analyse directe.
- Présenter une corrélation simple entre la quantité de contaminant dans l'organisme et la concentration moyenne environnante.
- Avoir une corrélation constante avec l'environnement dans tous les sites et sous toutes conditions, pour tous les organismes étudiés.

Bien que ces caractéristiques soient importantes, tous les organismes utilisés en biosurveillance ne les possèdent pas nécessairement. Certains sont mieux adaptés que d'autres en fonction des contaminants à surveiller, des environnements, du milieu et des objectifs spécifiques. Ainsi, le choix du bioaccumulateur dépend des exigences du programme de surveillance et des contaminants présents dans l'environnement étudié.

Le principe de bioaccumulation, décrit antérieurement comme le processus d'accumulation des substances chimiques dans un organisme au fil du temps, se produit chez les végétaux par deux voies pour les polluants atmosphériques : la pénétration par les stomates et la pénétration par la surface foliaire (Chojnacka et Mikulewicz, 2014; Garrec, 2007). Bien que certaines plantes soient utilisées comme bioaccumulateurs, telles que les légumes, les plantes herbacées, *etc.*, les bryophytes et les lichens (organismes symbiotiques) sont plus fréquemment employés en raison de leur morphologie et physiologie spécifiques, notamment l'absence de système racinaire qui limite leur liaison au substrat et de tissus conducteurs développés (Berrayah et al., 2016; Gnandi et al., 2008; Omar et Maatoug, 2015). Par ailleurs, il a été démontré, par des tentatives de corrélation entre les éléments accumulés par les lichens et les concentrations atmosphériques, que ces organismes symbiotiques reflètent principalement les dépôts globaux (humides et secs), bien que certaines études montrent qu'ils accumulent préférentiellement les éléments issus de la pollution particulaire (Costa et al., 2002; Garty, 2015). Ainsi, les lichens sont de plus en plus reconnus comme un outil couramment employé pour analyser les dépôts atmosphériques, notamment en ce qui concerne les ETM (Bargagli et Nimis, 2002)

2.2.3. Bioaccumulation par les lichens

Biologie et écologie des lichens

Les lichens sont des organismes symbiotiques composés d'un partenaire fongique (appelé le « mycobionte ») et d'au moins un partenaire photosynthétique (appelé le « photobionte »). Ce dernier, est appelé « l'associé interne » et est représenté par une algue verte (chlorophytes pour 90 % des lichens) ou une cyanobactérie (algue bleue ; pour les 10 % de lichens restants) (Nash III., 1996). Le photobionte va réaliser la photosynthèse en synthétisant la matière organique à partir de CO₂ atmosphérique et de rayonnement solaire (Kirschbaum et Wirth, 1997; Nash III., 1996; Van Haluwyn et Lerond, 1993).

Le partenaire fongique, dominant dans la symbiose, est dans la plupart des cas un ascomycète, et est désigné comme « l'associé externe ». Les mycobiontes sont biotrophes obligatoires, ce qui signifie qu'ils sont totalement dépendants de l'association lichénique pour survivre. Les cellules des mycosymbiotes ont la forme de filaments, que l'on nomme hyphes. Ce partenaire fongique contribue notamment à la reproduction sexuée par la production de spores et exerce une influence majeure sur la morphologie de l'appareil végétatif, appelé thalle. Le thalle des lichens se décline en quatre morphologies principales : fruticuleuse, foliacée, crustacée et complexe (**Figure 10**). Il prélève dans le milieu l'eau et les sels minéraux essentiels pour la symbiose lichénique. Il sert également d'ancrage et protège cette association lichénique des rayons ultraviolets nuisibles (Nash III., 1996; Van Haluwyn et Lerond, 1993).

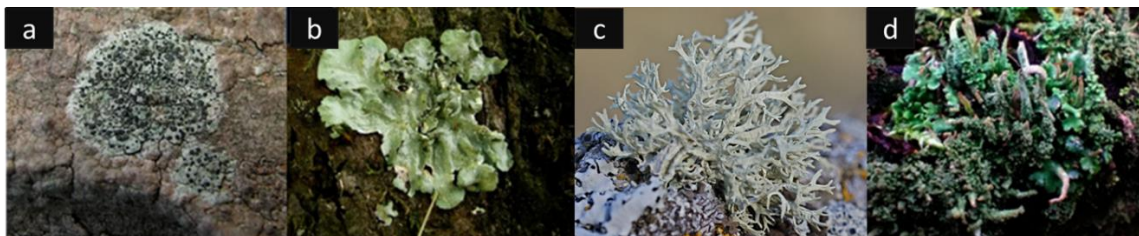


Figure 10: Principaux types de thalle rencontrés chez les lichens : crustacé (a), foliacé (b), fruticuleux (c) et complexe (d). (Source : Cédric Daguet – Place de la Nature, 2021).

Les lichens constituent près de 20 000 espèces sur Terre et peuvent coloniser tous types de milieux et supports (sol, arbre, roche, *etc.*), y compris les plus extrêmes. Cette diversité leur permet d'adapter leurs stratégies de survie à des conditions variées. Par exemple, ils peuvent passer d'un état actif à un état métaboliquement ralenti en cas de déshydratation, pour ensuite reprendre leur activité lorsque les conditions redeviennent favorables. Leur adaptabilité est également liée à des conditions écologiques bien définies pour la plupart des espèces, facilitant ainsi l'étude de leur relation avec leur milieu. Les lichens épiphytes, vivant sur les écorces d'arbres sans nuire à ceux-ci, montrent des exigences spécifiques pour certains types d'essences arborées, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques, comme le pH. En

plus de cette dépendance aux propriétés du substrat, les lichens nécessitent des conditions précises de lumière et d'humidité pour se développer, certaines espèces étant adaptées à des milieux éclairés, d'autres à l'ombre ou à des stations fraîches.

La croissance des lichens se caractérise par une lente progression, variant selon l'espèce et les conditions environnementales. Les jeunes lichens ne progressent que de quelques millimètres par an au cours de leurs premières années. Ensuite, à maturité, la croissance se ralentit, conférant à ces organismes une pérennité notable, puisqu'ils peuvent vivre plus d'un siècle (Kirschbaum et Wirth, 1997; Tiévant, 2001). Et, contrairement aux plantes vasculaires, les lichens maintiennent une structure stable au fil du temps (Conti et Cecchetti, 2001).

Sensibilité à la pollution atmosphérique

Certaines caractéristiques biologiques des lichens les rendent particulièrement sensibles à la pollution atmosphérique. En effet, ces organismes symbiotiques ne possèdent ni racines ni une cuticule cireuse développée pour empêcher les échanges avec l'environnement, contrairement aux plantes. Ils sont donc dépendants en grande partie des dépôts atmosphériques pour leur métabolisme et ils peuvent accumuler des ETM à des niveaux très élevés. De plus, les concentrations d'ETM à l'intérieur des thalles de différentes espèces de lichens ont montré une corrélation directe avec les niveaux environnementaux de ces éléments physiologiques (Brunialti et Frati, 2007; Conti et Cecchetti, 2001; Loppi et al., 1997). Toutefois, des recherches ont montré que la bioaccumulation d'éléments dans les thalles des lichens pouvait dépendre du substrat, des particules de sol transportées par le vent, des caractéristiques de l'espèce et des précipitations (de Bruin et Hackenitz, 1986; Prussia et Killingbeck, 1991; Sloof, 1993; St. Clair et al., 2002). Ces études suggèrent que les éléments observés dans le lichen peuvent donc résulter à la fois d'une absorption directe de l'atmosphère et d'une absorption indirecte à travers le substrat depuis l'atmosphère ou le sol.

Dans le cadre de la biosurveillance de la qualité de l'air, la méthode de bioaccumulation par les lichens épiphytes corticoles s'avère particulièrement adaptée. En effet, l'écorce des arbres fournit un substrat relativement homogène, et les thalles des lichens y sont plutôt lâchement attachés (Asta et al., 2002). Plusieurs espèces sont utilisées à cette fin, notamment *Evernia prunastri*, *Hypogymnia physodes*, *Parmelia caperata*, *P. sulcata*, *Pseudoevernia furfuracea* et *Xanthoria parietina*. Parmi ces espèces, *Xanthoria parietina* est particulièrement étudiée en raison de sa capacité à bioaccumuler les polluants provenant de l'atmosphère, notamment les ETM, sans subir d'impacts physiologiques majeurs, ainsi que de sa large distribution géographique (Cecconi et al., 2019; Garrec, 2007).

En plus de leur adaptabilité et efficacité, les lichens présentent plusieurs avantages pratiques par rapport aux méthodes traditionnelles d'échantillonnage atmosphérique. Contrairement à ces méthodes, les lichens sont faciles à collecter et permettent de surveiller

de vastes zones à tout moment de l'année. Comme ils restent quasi actifs tout au long de l'année et que plusieurs espèces sont largement répandues dans divers types d'environnements, y compris les zones polluées, cela facilite la réalisation de campagnes d'échantillonnage presque partout et à tout moment (Dron et al., 2021). Dans son étude, Nimis (1989) les qualifie de « systèmes de contrôle permanents ». Ces caractéristiques les rendent précieux pour évaluer l'accumulation de polluants dans l'environnement sur le plan spatial et temporel (Doğrul Demiray et al., 2012). Par ailleurs, les herbiers de lichens offrent la possibilité de retracer et de caractériser l'évolution de la pollution atmosphérique historique. Cette approche rétrospective est particulièrement pertinente, car elle complète les données obtenues par les réseaux de surveillance modernes, qui sont souvent limités par leur mise en place plus récente (Garrec, 2007).

Utilisation des lichens en tant que bioaccumulateurs d'éléments traces métalliques

Plusieurs techniques utilisant les capacités bioaccumulatrices des lichens permettent de cartographier et d'analyser la qualité de l'air, ainsi que de surveiller les changements environnementaux. Par exemple, certaines études ont réalisé des échantillonnages de lichens prélevés à différents emplacements géographiques pour cartographier spatialement et temporellement la pollution atmosphérique par les ETM (Agnan et al., 2015; Omar et Maatoug, 2015). D'autres recherches ont aussi étudié les gradients de pollution aux alentours de source ponctuelle afin d'établir les niveaux d'éléments à risque dans les lichens (Demková et al., 2019; Viard et al., 2004; Zhang et al., 2012).

Afin d'interpréter les teneurs en ETM, Nimis et Bargagli (2002) ont développé une échelle d'interprétation des concentrations pour certains ETM dans les lichens, permettant d'évaluer l'altération environnementale. Basée sur des analyses statistiques approfondies de nombreuses mesures effectuées en Italie, cette échelle propose différents niveaux de naturalité. Par exemple, des concentrations élevées par rapport aux valeurs naturelles, qui représentent les concentrations typiques dans des environnements non pollués, peuvent indiquer une pollution ou une altération significative de l'environnement (Figure 11).

	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1- Very high naturality	<350	<0.2	<3.3	<0.2	<1.2	<7.0	<290	<20	<1.0	<4.0	<0.63	<30
2 – High naturality	600	0.6	6.0	0.4	2.2	10.0	500	25	2.0	10.0	1.7	40
3 – Middle naturality	1000	1.2	10.0	0.8	4.0	15.0	800	35	3.0	25.0	3.1	65
4 – Low nat./alteration	1600	1.9	18.0	1.4	6.0	25.0	1200	60	5.0	55.0	5.1	94
5- Middle alteration	2500	2.4	25.0	2.0	9.0	34.0	1500	90	6.0	80.0	6.7	115
6- High alteration	3200	3.0	35.0	2.6	16.0	53.0	1800	140	8.0	108.0	9.3	155
7 – Very high alteration	>3200	>3.0	>35.0	>2.6	>16.0	>53.0	>1800	>140	>8.0	>108.0	>9.3	>155
Max Italy	8390	5.53	78.7	9.04	60.5	161	4276	685	34.4	494	15.00	358

Figure 11 : Échelle d'interprétation des concentrations des ETM (exprimées en µg/g de poids sec) dans les lichens en fonction des altérations environnementales, représentant les écarts par rapport aux niveaux naturels de référence (Bargagli et Nimis, 2002).

2.2.4. Mécanisme d'accumulation des éléments traces métalliques

De manière générale, l'accumulation des ETM dans les lichens est conditionnée par une multitude de variables, incluant la disponibilité des éléments, les attributs spécifiques du lichen comme l'espèce, l'âge, l'état sanitaire, le mode de reproduction, ainsi que des paramètres environnementaux tels que la température et l'humidité (Baker, 1983). Cependant, la compréhension du processus complet d'absorption et d'accumulation des éléments traces métalliques par ces organismes symbiotiques reste limitée (Conti et Cecchetti, 2001).

Processus de fixation

Les particules chimiques, déposées par voie humide ou sèche sur la surface des lichens, sont incorporées s'il n'y a pas de lessivage lors des prochaines précipitations. Les lichens piègent les particules atmosphériques insolubles contenant des ETM dans la structure multicellulaire du lichen, en particulier dans la médulle centrale du thalle (Brown et Brown, 1991; Garty, 2001). Par exemple, chez le *Xanthoria parietina*, la structure en réseaux présente 20 % d'espace libre (Daillant, 2003). Ce piégeage est réversible et peut être éliminé par un lavage acide, fonctionnant essentiellement comme une filtration passive (Agnan, 2013).

Processus d'adsorption

Une fois que les éléments sont fixés sur les lichens, ils peuvent être adsorbés par ceux-ci selon deux principaux processus :

- **Adsorption extracellulaire** : processus passif, rapide et réversible qui implique l'échange de cations extracellulaires. En conditions humides, les lichens adsorbent rapidement l'eau, ce qui permet aux substances toxiques de pénétrer leurs cellules. En revanche, lorsqu'ils sont secs, ils sont moins sensibles aux polluants gazeux. Leur capacité d'adsorption dépend du pH, de la teneur de l'élément, de sa nature, grâce à des sites de liaison principalement extracellulaires sur leurs partenaires algaux et fongiques (Richardson et Nieboer, 1981).
- **Adsorption intracellulaire** : ce processus, bien que plus lent et moins actif que l'adsorption externe des éléments, peut conduire à une accumulation à long terme des éléments traces métalliques à l'intérieur des cellules des lichens (Agnan, 2013; Garty, 2001).

Processus de désorption

Des processus de désorption, c'est-à-dire la libération de substances précédemment adsorbées, peuvent intervenir et modifier la quantité de métaux bioaccumulés au fil du temps. La désorption chez les lichens, malgré l'absence de mécanisme d'excrétion explicite, implique

des échanges ioniques qui entraînent la libération d'éléments dans leur environnement. Les deux principaux mécanismes sont (Agnan, 2013):

- **Solubilisation d'éléments solubles** : plusieurs recherches ont étudié l'effet du lessivage par les précipitations sur la bioaccumulation des éléments chimiques par le lichen, mais les résultats sont trop variables pour en tirer des conclusions définitives (Bergamaschi et al., 2007; Dron et al., 2021; Prussia et Killingbeck, 1991). Agnan (2013) souligne que le temps d'accumulation des substances est important en cas de pollution à court terme, mais n'est pas déterminant en cas de pollution chronique, car un équilibre entre les entrées et les sorties se forme.
- **Compétition cationique** : processus de désorption des ions métalliques dans le milieu environnant due à la compétition cationique résultante de l'adsorption extracellulaire.

3. Objectifs et démarche

En raison de son tissu industriel important, particulièrement axé sur la sidérurgie, la Wallonie présente une pollution atmosphérique notable en éléments traces métalliques. Par conséquent, il est essentiel de mesurer ces dépôts pour évaluer leurs impacts sur la santé humaine et les écosystèmes, et de les réduire si leur ampleur est excessive.

Cependant, les stations de surveillance de la qualité de l'air se concentrent surtout près des zones à risques, principalement le long du sillon Sambre-et-Meuse, ce qui crée un manque de données dans les régions éloignées de ces zones. De plus, ces réseaux de surveillance étant relativement récents, cela limite l'accès aux données historiques, compliquant ainsi l'analyse des tendances temporelles. Dans ce contexte, nous utilisons les lichens qui sont de bons bioaccumulateurs des dépôts atmosphériques d'ETM. Les herbiers de lichens constituent également des archives précieuses de la pollution historique. Ils représentent ainsi une solution complémentaire aux capteurs physico-chimiques, améliorant la résolution spatiale et temporelle des effets de la pollution de l'air.

L'objectif principal de ce mémoire est d'évaluer la pollution de l'air en éléments traces métalliques actuelle et passée (deuxième moitié du xx^e siècle) en Wallonie via la bioaccumulation lichénique. Plus précisément, ce mémoire vise à répondre à deux questions de recherche :

- 1) Quelle est la distribution spatiale actuelle des dépôts atmosphériques en éléments traces métalliques en Wallonie ? Cette question vise à mettre en évidence les zones les plus impactées.
- 2) Comment, aujourd'hui, ont évolué les dépôts atmosphériques en éléments traces métalliques en Wallonie depuis la deuxième moitié du xx^e siècle ? L'objectif est d'identifier toute amélioration ou détérioration de la pollution atmosphérique entre la situation actuelle et passée.

Pour répondre à ces questions, des échantillons historiques de *Xanthoria parietina* provenant des herbiers de UCLouvain et ULiège ont été sélectionnés permettant de collecter leurs homologues actuels de la même espèce, aux mêmes localisations qu'historiquement. Les échantillons analysés en laboratoire nous ont permis de quantifier les concentrations en éléments traces métalliques accumulés afin d'estimer les dépôts atmosphériques.

4. Matériels et méthodes

4.1. Sites d'études

Les sites d'étude ont été sélectionnés selon la disponibilité des échantillons historiques conservés dans les herbiers universitaires. Au total, 42 sites sont répartis sur l'ensemble du territoire wallon et dans ces communes limitrophes (Flandre et France) (**Figure 12**).

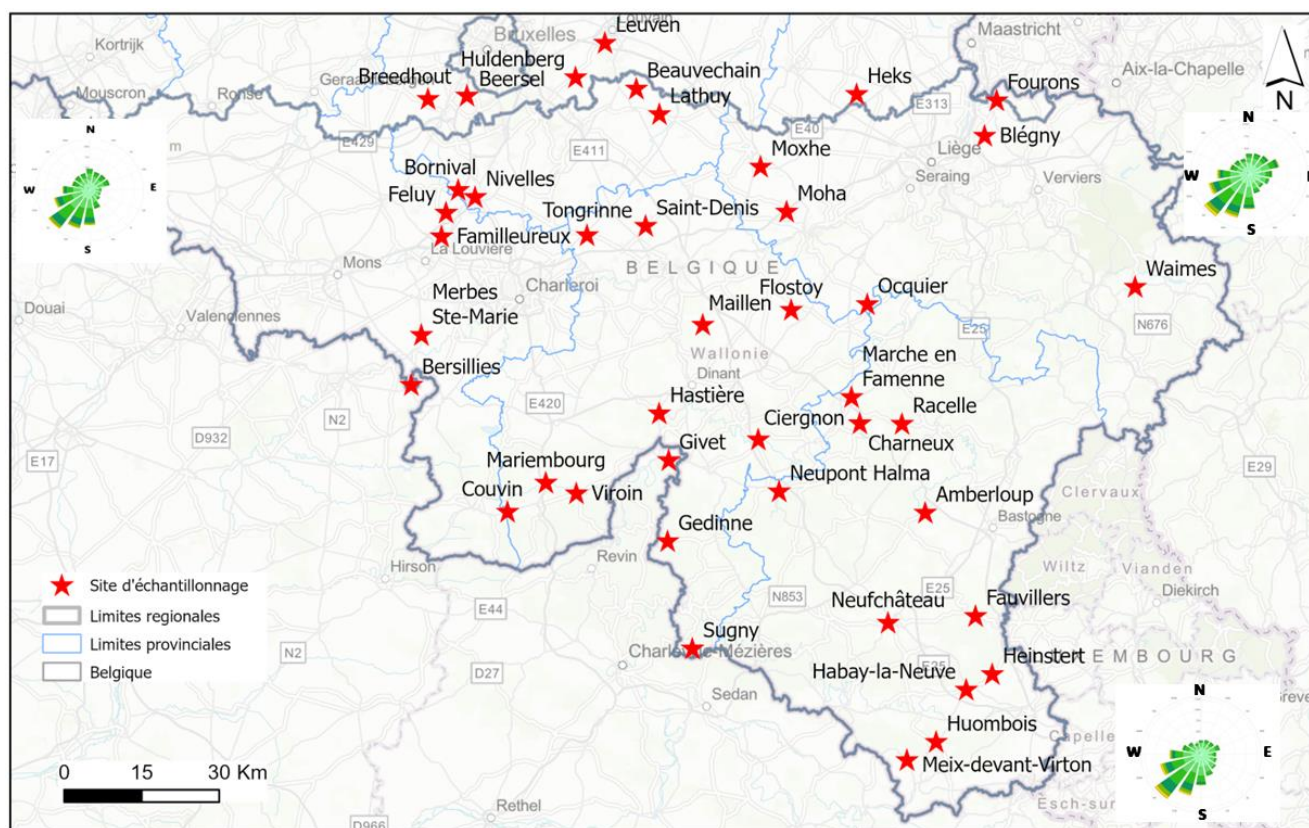


Figure 12: Répartition des sites d'étude en Wallonie et communes limitrophe. La rose des vents indique la provenance des vents dominants à partir de trois villes situées aux extrémités de la Wallonie : Tournai, Liège, et Arlon.

Afin de caractériser les différents sites d'études, nous commençons par analyser les ensembles paysagers, puis nous examinons les différents éléments biogéographiques des sols. Ensuite, une brève description du relief, suivie d'une analyse du climat, sera présentée.

Ensembles paysagers

Seuls les sites localisés en Wallonie (Figure 13) ont été considérés par manque d'information concernant les sept sites limitrophes (SPW, 2022). En Wallonie, trois grandes zones se distinguent par leurs caractéristiques paysagères et d'usage du sol.

Au nord de la Wallonie, les régions de la plaine et du bas-plateau limoneux hennuyer, ainsi que les bas-plateaux limoneux brabançon et hesbignon, sont dominées par une forte activité agricole, caractérisée par des grandes cultures et des parcelles de grande taille.

Le centre de la Wallonie, comprenant la région de la Haine et de la Sambre avec les villes de Mons, La Louvière et Charleroi, est largement urbanisé et industrialisé. En dépit de cette urbanisation, certaines zones agricoles subsistent. L'ensemble Mosan, le long de la Meuse incluant Namur et Liège, présente une forte densité de population et une importante industrialisation.

Plus au sud, la Wallonie est marquée par des paysages plus naturels et ruraux. Les hauts plateaux de l'Ardenne et de la Lorraine sont principalement occupés par des forêts et des prairies, représentant un territoire moins densément peuplé.

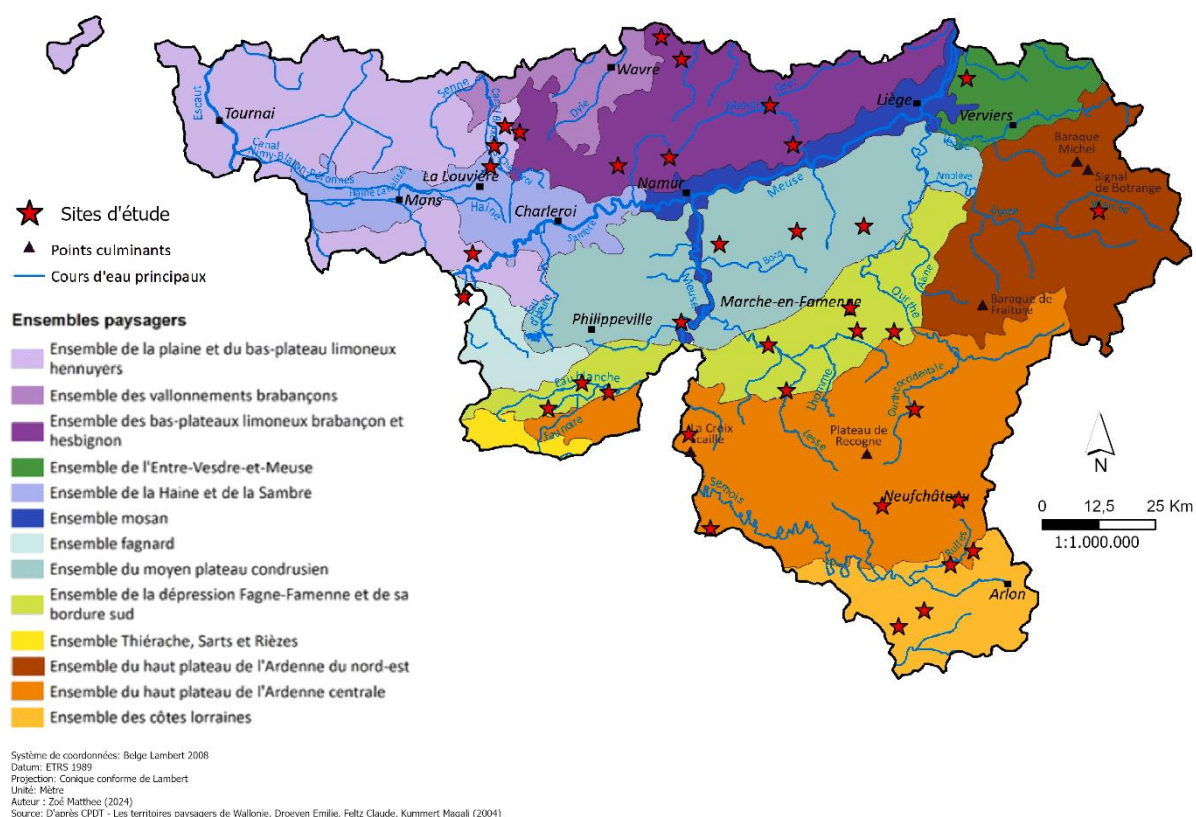


Figure 13: Localisation des sites d'étude dans les ensembles paysagers de la Wallonie (Droeven et al., 2004).

Biogéographie et pédologie des sols

La nature des sols et leurs propriétés conditionnent leurs usages, notamment leurs aptitudes agronomiques, forestières et urbaines, entre autres, ce qui influence directement l'aménagement du territoire et la configuration des paysages. En Wallonie, près de 51 % du territoire est dédié aux terres agricoles (terres arables, cultures permanentes, surfaces enherbées et friches agricoles), tandis que les forêts en couvrent environ 30 %, laissant les 16 % restants aux zones urbaines.

On distingue plusieurs grands types de sols en Wallonie (SPW, 2018a). Au nord du sillon Sambre-et-Meuse, on trouve des sols limoneux et sablo-limoneux, favorables aux grandes cultures. Plus au sud, dans les régions du Condroz, de la Famenne et de la Calestienne, les sols sont limono-caillouteux, acides ou calcaires, et adaptés à divers usages agricoles, pastoraux ou forestiers. L'Ardenne, quant à elle, est caractérisée par des sols limoneux peu caillouteux à limono-caillouteux, principalement utilisés pour les pâtures et la sylviculture. Enfin, à l'extrême sud, la Lorraine belge est constituée de sols divers, incluant des sols argileux et limono-sableux.

Relief

La Wallonie présente trois grandes zones de relief, avec une altitude croissante du nord-ouest au sud-est. Au nord-ouest, les plaines et bas plateaux agricoles varient entre 100 à plus de 200 m d'altitude. Au sud du sillon Sambre-et-Meuse, les plateaux du Condroz se situent entre 200 à 350 m d'altitude. Les zones les plus au sud de la Wallonie, telles que la Haute et la Basse Lorraine, atteignent des altitudes avoisinant les 300 à 400 m. Les points d'échantillonnage les plus élevés se situent au niveau du haut plateau d'Ardenne (300 à 500 m)(SPW, 2018b).

Climat

La Wallonie est caractérisée par un climat tempéré (relativement frais en été et relativement doux en hiver) en raison de sa proximité à la mer et des courants marins dominants d'ouest. Les vents dominants de la Belgique sont du sud-ouest (**Figure 12**) (IRM, 2020; Meteoblue, 2024).

Parmi tous les sites d'étude, les températures mensuelles moyennes minimales et maximales relevées sur la période de référence actuelle (1991-2020) sont de $-2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en février) à Waimes, commune située dans la province de Liège, et de $24,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en juillet) à Leuven, dans la province du Brabant Flamand (**Tableau 7 de Annexe 1**). Par ailleurs, les normales de précipitations moyennes annuelles s'élèvent à 837 mm/an. Parmi les sites d'étude, le maximum de précipitations a été enregistré à Lathuy en mai avec 128 mm, tandis que le minimum a été relevé à Leuven en avril avec 39 mm.

En comparaison, le bilan climatique historique pour la période entre 1961 et 1990 révèle que les étés étaient relativement plus frais ($2,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ plus froid), avec des températures maximales

moyennes atteignant 21,8 °C en juillet, tandis que les hivers étaient généralement plus doux (2,2 °C plus chaud), avec des températures minimales moyennes de 0,2 °C en janvier. Enfin, les précipitations annuelles s'élevaient à environ 821 mm par an, soit 16 mm de moins que la période de référence actuelle, avec des valeurs maximales en novembre (78,3 mm) et minimales en février (53,7 mm).

4.2. Archives environnementales

Afin de caractériser l'évolution des dépôts d'éléments traces métalliques, nous avons considéré des herbiers de lichens conservés à l'ULiège et à l'UCLouvain. Les herbiers ont été choisis sur base de plusieurs critères : seule l'espèce *Xanthoria parietina*, ubiquiste et corticole, a été retenue ; les échantillons ont été prélevés exclusivement sur les troncs d'arbres ; localisés en Wallonie ou dans une commune limitrophe. De plus, grâce à ces caractéristiques, elle est fréquemment utilisée dans la littérature, ce qui facilite la comparaison avec d'autres études. Ainsi, cette étude se fonde sur l'analyse de 42 échantillons historiques. La période des échantillons retenus dans le cadre de ce mémoire s'étend de 1955 à 1986 (**Figure 14**).

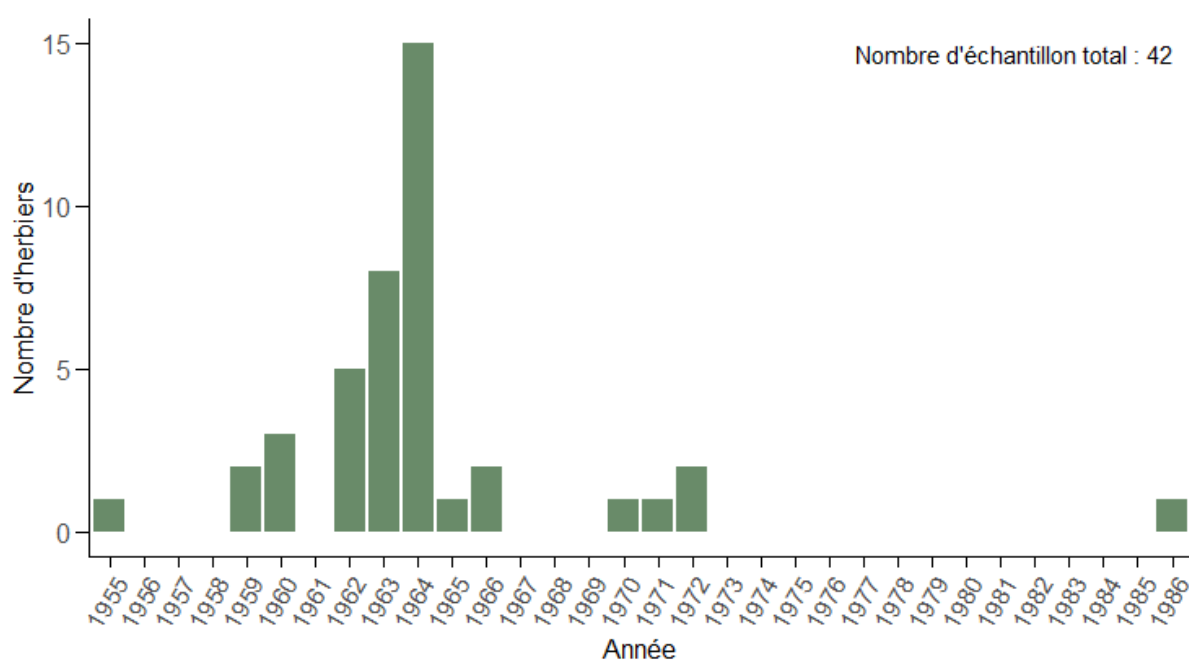


Figure 14: Distribution du nombre d'herbiers par année.

Les informations contenues dans les étiquettes des herbiers, décrivant le lieu de collecte, ont permis d'identifier les sites d'études (**Figure 15**). Cependant, en raison du manque d'informations précises, notamment l'absence de points GPS, les emplacements trouvés sont

parfois approximatifs. Sur place, le site d'échantillonnage le plus proche correspondant à la description a été choisi, bien que cela puisse varier de quelques mètres à quelques kilomètres.

Les principaux collecteurs des échantillons retenus sont J. Lambinon et J. De Sloover. Les autres collecteurs incluent R. Schumacker, E. Sérusiaux, J. Margot, J. Mathot, Cl. Adam, et L. Mucien. Les échantillons d'herbiers ont été conservés dans des sachets en plastique pour la plupart et dans des enveloppes en papier pour une minorité. L'ensemble des échantillons historiques sélectionnés avec leur description se trouve dans **Tableau 8** de l'**Annexe 2**.



Figure 15: Herbarium de *Xanthoria parietina* collecté par J. De Sloover de 1954. Cet herbarium ne fait pas partie de la sélection utilisée pour ce mémoire.

4.3. Procédure d'échantillonnage des lichens

4.3.1. Échantillons actuels

Pour chaque site d'étude sélectionné par la présence d'un échantillon historique, nous considérons trois échantillons actuels de *Xanthoria parietina* prélevés sur tronc d'arbre. Dans cette étude, les prélèvements de lichens ont été effectués sur des troncs d'arbres, idéalement pas trop inclinés, sur les quatre faces et à une hauteur minimale de 1 m afin d'éviter l'influence du sol et la contamination canine. Nous avons suivi la méthodologie de prélèvement standardisée de lichen proposée par Bargagli et Nimis (2002). Cependant, en raison des conditions parfois rencontrées sur le terrain, le prélèvement sur les quatre faces du tronc n'a pas toujours été réalisable (absence de lichens sur certaines faces, faces non accessibles, etc.). L'intégralité du thalle des lichens a été prélevée avec un couteau en céramique pour éviter toute contamination d'outils métalliques et préservée dans un sachet en plastique. Ils ont ensuite été séchés à température ambiante.

Afin d'assurer la représentativité des échantillons, les trois échantillons composites indépendants sont collectés chacun sur un arbre différent, mais tous de la même espèce

d'arbre présente sur le site (à l'exception des échantillons provenant du site d'Amberloup et Fauvillers, qui ont été collectés sur plusieurs espèces différentes). Parmi l'ensemble des sites d'échantillonnage, les différents substrats arboricoles étaient : *Acer campestre*, *Acer platanoides*, *Acer sp.*, *Aesculus hippocastanum*, *Alnus glutinosa*, *Carpinus betulus*, *Carpinus betulus*, *Crataegus sp.*, *Fagus sylvatica*, *Populus sp.*, *Prunus sp.*, *Quercus sp.*, *Sorbus aucuparia*, et *Tilia sp.* La collecte a été réalisée, dans la mesure du possible, sur la même espèce que celle indiquée sur l'étiquette des échantillons historiques. Cependant, la correspondance exacte est limitée, avec un taux de réussite d'environ 14 % pour les sites où l'information était disponible, soit cinq sites sur 42, dont cinq sans information sur l'espèce arbustive.

4.3.2. Échantillons historiques

Les herbiers ont été collectés à l'aide de gants en latex pour éviter toute contamination croisée. Une quantité représentative d'échantillons a été prélevée, sans jamais excéder la moitié des lichens historiques disponibles pour éviter leur destruction totale. Par conséquent, il est arrivé que nous disposions de très peu de matière, augmentant l'incertitude de nos analyses. Les échantillons ont ensuite été stockés dans des sachets en plastique fermés pour assurer leur conservation.

4.3.3. Préparations des échantillons

Tri et broyage

En laboratoire, les échantillons actuels et historiques de lichens ont été triés à l'aide d'outils non métalliques (pinces en plastique et couteaux en céramique) préalablement nettoyés à l'eau distillée. Cette étape consiste à retirer un maximum les morceaux d'écorce et les autres épiphytes (mousses, et autres espèces de lichens). Aucun rinçage n'a été effectué afin d'éviter tout risque de lessivage des éléments mobiles (Bergamaschi et al., 2007). Les échantillons ont ensuite été broyés à l'aide d'azote liquide (-196°C) dans un mortier en céramique afin d'obtenir une poudre suffisamment fine et homogène. Le matériel (mortier, pilon, pince) a été lavé à l'eau distillée entre chaque échantillon, puis rincé à l'éthanol et séché entre chaque broyage pour prévenir toute contamination croisée entre les échantillons. Les échantillons broyés ont été stockés dans des pots en plastique.

Attaque acide

Pour l'analyse des concentrations en éléments traces, une étape d'attaque acide est nécessaire pour éliminer la matière organique et obtenir une solution. Pour cela, 100 mg d'échantillon de lichen broyé sont pesés et placés dans des flacons en téflon de 7 mL (Savillex Purillex® PFA Vial). Un échantillon blanc (pour vérifier les potentielles contaminations) et un échantillon de référence certifié (lichen IAEA-336 ; pour vérifier la qualité de la procédure) sont inclus dans chaque série de 50 échantillons. Cette procédure comprend quatre étapes :

1. 1 mL de H_2O_2 est incorporé dans les échantillons. Les échantillons sont passés aux ultrasons pendant 3×3 min pour les homogénéiser. Ils sont ensuite dégazés pendant une demi-journée à bouchon ouvert à température ambiante, puis les solutions sont évaporées à une température de 40 °C.
2. 1 mL d'eau régale : (0,8 mL de HCl 37 % et 0,2 mL de HNO_3 65 %), est ajouté. Les échantillons sont passés aux ultrasons pendant 3×3 min pour les homogénéiser. Ils sont ensuite chauffés à 90 °C pendant 1 jour, puis les solutions sont évaporées à 40 °C.
3. 0,5 mL de HF et 0,5 mL de HNO_3 65 % sont ajoutés. Les échantillons sont dégazés une demi-journée, chauffés à 90 °C pendant deux jours sur plaque chauffante, puis les solutions sont évaporées à 40 °C. Les échantillons sont ensuite pesés.
4. 1 mL de HNO_3 65 % sont finalement ajoutés. Les échantillons sont passés aux ultrasons pendant 3×3 min, et puis ils sont chauffés à 90 °C pendant 1 jour.

Préalablement à l'analyse de la teneur totale en éléments traces métalliques par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), les échantillons sont dilués 1200 fois avec une solution de HNO_3 2 %.

4.4. Analyse chimique

4.4.1. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

La Spectrométrie de Masse à Plasma Induit par Couplage Inductif (iCAPTM Q ICP-MS) est une méthode analytique permettant la séparation, l'identification et la quantification des éléments chimiques étudiés en fonction de leur rapport masse/charge. En pratique, cette technique se base sur la séparation et la détection d'ions provenant des molécules analysées dans une source d'ionisation ou dans une chambre de collision (Menet, 2011; Poupon, 2021).

4.4.2. Précision liée à la procédure et à l'analyse

Justesse de la mesure après attaque acide

Les recouvrements moyens sont donnés dans le **Tableau 3** pour les 14 ETM étudiés. Ils sont calculés par le rapport entre la moyenne des concentrations mesurées des échantillons de référence (IAEA-336) et les valeurs certifiées. Dans la plupart des échantillons, le recouvrement est aux alentours de 100 % avec une tolérance de 20 % (entre 80 % et 120 %), ce qui montre que la méthode et la mesure sont relativement justes. Notons que pour Sn et Sb, les recouvrements sont surestimés et que pour Ni, le recouvrement est sous-estimé. Par conséquent, les résultats pour ces éléments doivent être interprétés avec précaution, et leur

fiabilité est réduite. Il est possible que ces résultats ne soient pas entièrement représentatifs des concentrations réelles.

$$Recouvrement = \frac{\overline{C_{mesuré}}}{C_{référence}} \times 100$$

Tableau 3: Recouvrements moyens (% , n = 5) obtenus par rapport aux échantillons de référence.

Échantillon	Recouvrement (%)													
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	V	Zn
Lichen	103	91	90	96	86	99	97	57	88	153	234	108	96	94

Blancs d'attaques

Afin de vérifier la qualité des données, des blancs analytiques ont été réalisés. Le rapport entre la moyenne des blancs analytiques et la moyenne des résultats obtenus (**Tableau 4**) indique que les concentrations des éléments suivants dans les lichens sont inférieures à 1 % : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd et Pb. Les concentrations sont mesurées à 1,69 % pour Ni, 1,60 % pour Sn et 1,32 % pour Sb. Une analyse du bruit sur les échantillons de lichen avec une faible masse (de l'ordre de 10^{-3} et 10^{-2} g) a également été réalisée en divisant la moyenne des blancs analytiques sur les résultats obtenus de l'échantillon. Les échantillons ZM73 et ZM86 présentent des rapports élevés (supérieurs à 10 %) pour la majorité des éléments analysés, ce qui a conduit à leur exclusion de l'analyse. En conséquence, les analyses des sites actuels de Meix-devant-Virton et Ciergnon sont basées sur deux échantillons chacun au lieu de trois.

Tableau 4: Bruits des blancs analytiques en %.

Matrice	(%)													
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	V	Zn
Lichen	0,22	0,27	0,24	0,63	0,27	0,04	0,07	1,69	0	1,32	1,60	0,12	0,05	0,88

Limites de détection et de quantification

Les limites de détection et de quantification sont calculées à partir de la moyenne et de l'écart-type des blancs de l'ICP-MS. Les gammes de valeurs des limites de détection, en ppb, vont de 0,1 à 0,01 pour As et Zn ; de 0,01 à 0,001 pour Fe, Ni, Ti ; et de 0,001 à 0,0001 pour V,

Cr, Co, Mn, Cd, Sn, Pb et Sb. Aucune valeur de concentration en ETM n'est inférieure à ces limites de détection.

4.4.3. Données complémentaires

Pour analyser les facteurs pouvant expliquer les niveaux de contamination en Wallonie, plusieurs variables d'influence ont été examinées (**Tableau 9** en **Annexe 3**).

Zone artificialisée en Wallonie

Pour chaque site d'étude localisé en Wallonie, la proportion de surface artificialisée a été déterminée à l'aide de la couche d'occupation du sol WALOUS 2018. Une zone tampon de 1 km autour des sites a été utilisée pour cette évaluation. La catégorie des surfaces artificialisées inclut les revêtements au sol et hors sol, ainsi que le réseau ferroviaire.

Classification des sites en zone rurale ou urbaine et distance aux grands centres urbains

Les sites d'étude, exclusivement situés en Wallonie, ont été classés en deux catégories selon la couche de degré d'urbanisation (DEGURBA) : zones rurales et zones urbaines à semi-urbaines (Iweps, 2023). Les zones rurales comprennent les cellules rurales à faible et très faible densité ainsi que les groupes de pixels ruraux. Quant aux zones urbaines à semi-urbaines, elles regroupent les cellules suburbaines et les groupes de pixels semi-urbains. Les sites situés hors de la Wallonie ont été classés à partir des orthophotos sur Geopunt pour les sites flamands et sur Google Maps pour le site de Givet en France. Les distances, exprimées en km, de chaque site d'étude jusqu'au centre urbain le plus proche (Charleroi, La Louvière, Namur, Liège et Verviers) ont été mesurées en utilisant l'outil « Proche » d'ArcGIS Pro.

Distance à la route et classification du niveau de route

La classification des routes ainsi que la mesure des distances ont été réalisées à l'aide de la couche Open Street Map. Les routes ont été classées en trois catégories : primaire, secondaire et tertiaire. La troisième catégorie englobe les routes tertiaires, les routes résidentielles et les chemins. Les distances jusqu'aux bords des routes, exprimées en m, ont été mesurées à l'aide de l'outil « Proche » d'ArcGIS Pro.

Distance à l'industrie la plus proche et à une commune densément industrialisée

La densité industrielle par commune, ainsi que la distance à l'industrie la plus proche et à la commune la plus densément industrialisée, ont été mesurées à l'aide de l'outil « Proche » dans ArcGIS Pro. Ces mesures sont exprimées en km et se basent sur les données de la couche

du registre européen des rejets et des transferts de polluants. Pour prendre en compte l'impact des contaminations suivant les vents dominants, des zones tampons de 10 km en direction du sud-ouest et de 5 km en direction du nord-est ont été créées, en utilisant la rose des vents de Tournai comme référence. Ces zones tampons ont été appliquées à chaque site d'étude pour visualiser les industries spécifiques susceptibles de contribuer à la contamination en ETM.

Indicateur de l'intensité du trafic routier

Les sites d'étude ont été divisés en trois catégories en fonction de l'intensité du trafic routier : la classe 1, caractérisée par un faible trafic, la classe 2, présentant un trafic intermédiaire, et la classe 3, où le trafic est élevé. Le classement des sites en Wallonie a été réalisé à l'aide de l'indicateur Walstat, exprimé en millions de véhicules.km au niveau de l'agrégation communale et les seuils ont été définis par le premier (33 %) et deuxième (66 %) tercile. Pour les sites situés en dehors de la région wallonne (indiqués par un backslash dans le **Tableau 9** de l'**Annexe 3**), l'intensité du trafic routier a été estimée en caractérisant le type de routes à proximité via Google Maps.

4.5. Traitement des données

4.5.1. Analyse statistique

Tests statistiques

L'ensemble des analyses statistiques a été réalisé à l'aide du logiciel libre R version 4.3.3. Le test de Shapiro-Wilk ($\alpha = 0,05$) est réalisé afin de vérifier la normalité des données concernant les concentrations des différents éléments traces métalliques étudiés. Le calcul du coefficient de corrélation de Spearman (ρ) entre deux populations est réalisé via le test non paramétrique de Spearman ($\alpha = 0,05$). Le test apparié non paramétrique de Wilcoxon ($\alpha=0,05$) est réalisé entre les données historiques et actuelles. La significativité statistique des résultats est : significatif (*) pour $p < 0,05$, très significatif (**) pour $p < 0,01$ et hautement significatif (***) pour $p < 0,001$.

Analyse multivariée

Une analyse multivariée a été effectuée afin d'explorer et exploiter les relations dans l'ensemble des données (Conti et al., 2007). En particulier, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour réduire la dimensionnalité des données des concentrations en ETM en un ensemble de nouvelles variables non corrélées appelées « composantes principales ». L'ACP a été réalisé avec les modules complémentaires FactoMineR et Factoextra. Avant l'application de l'ACP, les variables ont été préalablement standardisées par une transformation ratio-logarithmique centrée via le module complémentaire Composition.

4.5.2. Facteur d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement (FE) est utilisé pour estimer les contributions anthropiques à la composition élémentaire des lichens ainsi que pour comparer nos échantillons actuels avec les herbiers. Ce facteur représente le rapport d'un élément trace par rapport à un élément considéré comme invariant (E_{ref}) par rapport à ce même rapport dans un matériau de référence (M_{ref}), comme indiqué par la relation suivante :

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{E_{ref}}\right)_{\text{lichen}}}{\left(\frac{X}{E_{ref}}\right)_{M_{ref}}}$$

Avec Ti, comme éléments lithophiles normalisant. Certaines études abordent l'influence du choix du matériel ainsi que de l'élément de référence pour le calcul du FE conduisant à des conclusions différentes sur l'origine de cet enrichissement (Badassan, 2021; Reimann et de Caritat, 2005). Cependant, pour faciliter la comparaison de nos résultats avec la littérature, tous les échantillons ont été normalisés avec la croûte continentale supérieure (UCC) comme matériel de référence et Ti comme élément normalisant.

5. Distribution actuelle des dépôts atmosphériques en éléments traces métalliques

5.1. Niveau de pollution totale en éléments traces métalliques en Wallonie

5.1.1. Concentrations totales

Parmi les ETM étudiés dans les 124 échantillons actuels de *Xanthoria parietina* collectés, l'ordre d'abondance, basé sur les médianes, est le suivant : Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > V > Ni > Sn > As > Sb > Co > Cd (**Figure 16**). Cet ordre est généralement confirmé par la littérature, comme le montrent les résultats des études référencées dans le **Tableau 5**, où Fe apparaît comme l'élément le plus abondant et Cd comme le moins abondant (Agnan, 2013; Bargagli et al., 2002; Bergamaschi et al., 2002; Gür et Yaprak, 2011).

Les seuils de naturalité (représentés en vert) et d'altération (en rouge) appliqués dans cette analyse sont dérivés de l'échelle développée par Nimis et Bargagli (2002). Les résultats montrent que la plupart des échantillons se situent au niveau inférieur du seuil de naturalité pour Cd, As, Ni, Cu et Zn, indiquant une faible contamination pour ces éléments (**Figure 16**). En revanche, les concentrations de V et Mn sont généralement intermédiaires, tandis que le troisième quartile des concentrations de Ti, Fe et Cr dépasse la limite d'altération, suggérant une contamination potentielle pour ces éléments selon l'échelle de Nimis et Bargagli.

Les analyses montrent une hétérogénéité importante des concentrations mesurées dans les échantillons, notamment pour Fe et Ti, dont les coefficients de variation sont respectivement de 72,6 % et 85,8 %. Ces valeurs indiquent une grande variabilité dans les échantillons. Il convient également de souligner que Fe et Ti sont des éléments lithogéniques, et leur présence élevée peut résulter de sources naturelles plutôt que d'une pollution anthropique.

Bien que cette échelle fournisse une première base pour l'interprétation préliminaire des niveaux de contamination, il est important de noter que le contexte diffère entre l'Italie et la Wallonie, notamment en raison des différences lithologiques, ce qui rend cette échelle moins applicable à cette étude. De plus, tous les ETM n'ont pas des seuils définis sur cette échelle. L'utilisation des FE est alors privilégiée, mais il faut noter que, comme Ti est utilisé comme élément normalisant dans les FE, des concentrations trop élevées de cet élément peuvent biaiser l'évaluation de la contamination par les ETM.

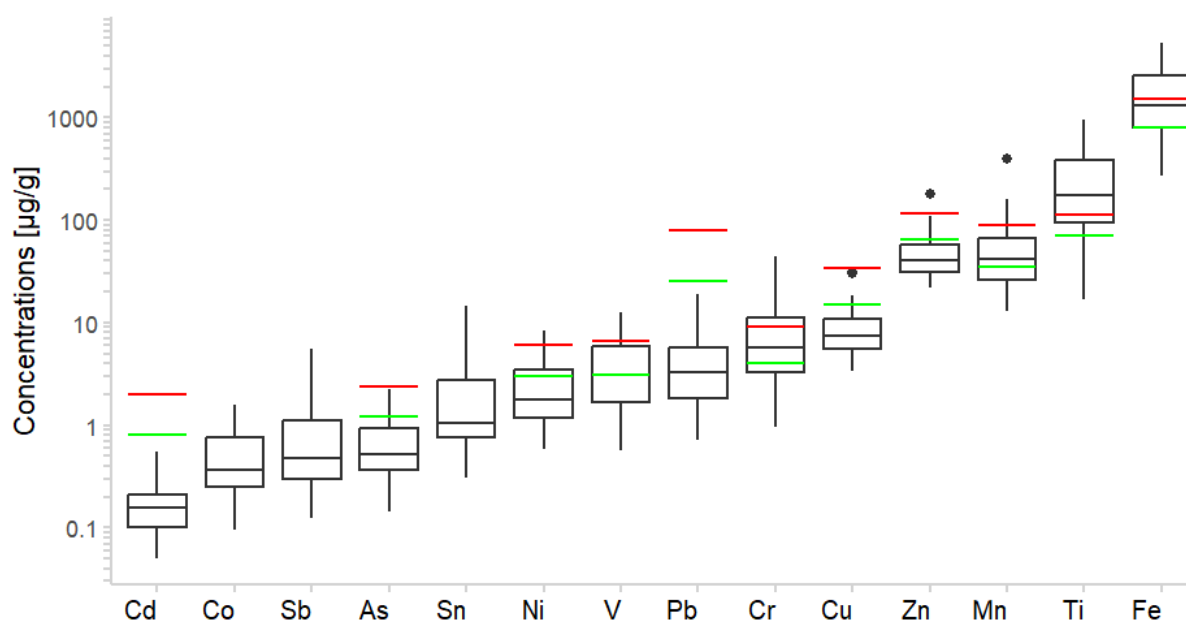


Figure 16: Gammes des concentrations totales des échantillons actuels (n = 124) en Wallonie (tous sites confondus) et représentation des seuils de naturalité moyenne (vert) et d'altération moyenne (rouge) selon l'échelle de Nimis et Bargagli (2002).

Tableau 5: Comparaison des concentrations en ETM (moyenne et écart-type) avec la bibliographie. (a ; Bergamaschi et al., 2002) (b ; Gür et Yaprak, 2011) (c ; Bargagli et al., 2002) (d ; Agnan, 2013).

	Wallonie (cette étude)		Himalaya – zone forestière (a)	Turquie – zone industrielle (b)	Italie - zone minière (c)	France (d)
	n = 124 (Actuels)	n = 42 (Herbiers)	n = 47	n = 44	n = 4	n = 220
As	0,71 ± 0,49	6,64 ± 4,11		14,2 ± 6,5		0,50 ± 0,48
Cd	0,18 ± 0,11	1,24 ± 0,64	0,06 ± 0,05	0,46 ± 0,26	0,26 ± 0,11	0,20 ± 0,26
Co	0,53 ± 0,39	2,90 ± 2,51		6,78 ± 3,24		0,31 ± 0,21
Cr	8,47 ± 8,09	13,0 ± 7,49		19,0 ± 8,3		2,27 ± 2,05
Cu	9,51 ± 6,40	23,0 ± 25,1	5,6 ± 0,6	17,6 ± 7,58	5,5 ± 5,5	6,01 ± 2,71
Fe	1780 ± 1290	5450 ± 4540	1370 ± 790	7530 ± 2920	541 ± 368	703 ± 562
Mn	58,7 ± 63,3	136 ± 107	63 ± 25		66 ± 39	100 ± 126
Ni	2,43 ± 1,66	8,59 ± 4,96		15,7 ± 7,5		1,66 ± 1,41
Pb	4,41 ± 3,69	71,2 ± 45,4	14 ± 5	24,0 ± 9,70	3,9 ± 2,6	5,21 ± 9,26
Sb	0,10 ± 1,16	1,70 ± 2,88	1,3 ± 1,0			0,22 ± 0,17
Sn	2,04 ± 2,45	3,00 ± 1,63				0,49 ± 0,43
V	4,12 ± 3,04	17,5 ± 12,3	2,3 ± 1,3	28 ± 14	1,3 ± 1,0	2,36 ± 1,66
Zn	50,4 ± 29,6	201 ± 119	35 ± 7	116 ± 52,9	35 ± 7	37,1 ± 22,9

5.1.2. Facteurs d'enrichissement totaux

Afin de réduire l'hétérogénéité des concentrations mesurées, nous avons utilisé les FE pour ainsi faciliter une comparaison des niveaux de contamination entre les différents échantillons. En particulier, la normalisation par rapport à l'UCC permet une comparaison inter-sites et aide à déterminer si une population est exposée à des risques de pollution importants en ETM, indépendamment du contexte naturel local.

En général, un FE compris entre 0,5 et 2 suggère une influence humaine très faible, proche de la naturalité. Un FE supérieur à 2 indique un enrichissement notable, et lorsque le FE dépasse 10, cela révèle un enrichissement important, principalement d'origine anthropique. En analysant les FE des échantillons, trois groupes distincts émergent en fonction des seuils de FE (Figure 17) :

- Le premier groupe comprenant les éléments Fe, Co, V, Mn et Ni dont les FE sont généralement compris entre 0,5 et 2, suggérant une très faible influence anthropique.
- Le deuxième groupe, constitué des éléments Pb, Cr, Sn, Cu et As, dont les FE sont généralement supérieurs à 2 mais inférieurs à 10, suggérant une légère influence anthropique.
- Le troisième groupe, constitué des éléments Zn, Cd et Sb. Ils affichent des FE supérieurs à 10, indiquant une importante influence anthropique.

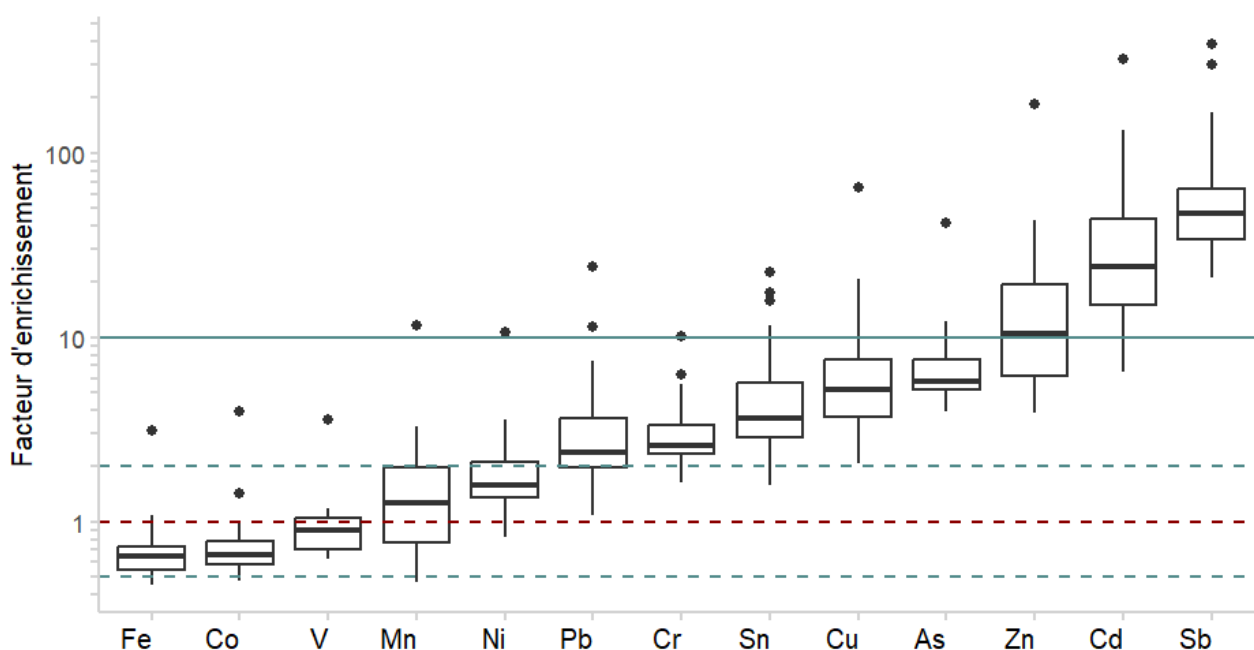


Figure 17: Gammes des FE (normalisation à l'UCC et Ti) des échantillons actuels (n = 124) en Wallonie. Les lignes horizontales en bleu pointillées correspondent aux FE de 0,5 et 2 et la ligne horizontale pleine correspond au FE de 10.

Il est intéressant de noter que, bien que certains éléments comme Cd ou Zn ne semblent pas poser de problème majeur lorsqu'on considère uniquement les concentrations brutes et les seuils de Nimis et Baragli (2002) (**Figure 16**), les FE révèlent un enrichissement important dû à des activités humaines. Cette divergence peut s'expliquer par le fait que l'échelle, basée sur des données italiennes, peut ne pas être entièrement adaptée au contexte wallon, où les niveaux de fond naturels et les sources de pollution peuvent différer. Ainsi, les FE offrent une perspective plus pertinente pour évaluer l'influence anthropique sur les niveaux de contamination en ETM dans cette étude.

Pour mieux comprendre ces différences de contamination, nous avons comparé les FE en Wallonie avec ceux rapportés dans la littérature dans le **Tableau 6**. Les données en Sicile ont été recalculées en les normalisant par Ti (Varrica et al., 2022). Nous pouvons remarquer que la hiérarchie des FE observée en Wallonie ($Sb > Cd > Zn > As > Cu > Sn > Cr > Pb > Ni > Mn > V > Co > Fe$) indique une prédominance en Sb, suivi de Cd et de Zn. En Sicile, région soumise aux émissions d'une centrale pétrochimique, Zn et Sb sont également les plus enrichis. Cependant, les valeurs de FE pour Sb sont presque quatre fois plus élevées en Wallonie par rapport à la Sicile (Varrica et al., 2022). Dans la vallée d'Aspe et Aragon, Cd est l'élément le plus élevé, associé à la pollution de fond par le traitement de déchets, avec des niveaux comparables aux nôtres (Veschambre, 2006).

En comparant avec l'Himalaya, une région sans contamination industrielle ou routière locale, la Wallonie affiche des FE particulièrement élevés pour Cd ($\times 13$) (Bergamaschi et al., 2002). Tandis que les FE des autres éléments (Fe, V, Sb, Cu, Zn, Mn, et Pb) sont plus ou moins similaires aux nôtres, bien que tous soient environ 2 à 3 fois plus faibles qu'en Wallonie, à l'exception de Pb qui est plus élevé en Himalaya ($\times 1,5$). Ces observations indiquent que Sb, Cd et Zn représentent un risque plus élevé pour la population dans cette étude.

Tableau 6: Comparaison des FE avec la bibliographie, (Bergamaschi et al., 2002 ; Varrica et al., 2022 ; Veschambre, 2006). Les valeurs des FE supérieures à 10 sont en gras.

	Wallonie, Belgique (Ti)		Sicile, Italie (Ti)	Vallée d'Aspe et Aragon, France (Rb)	Himalaya (Rb)
	n = 124 (Actuels)	n = 42 (Herbiers)	n = 49	n = 125	n = 15
As	7,22 ± 5,76	38,4 ± 21,3	9,56		
Cd	40,8 ± 52,2	110 ± 64,4		49 ± 41	3 ± 3
Co	0,77 ± 0,53	2,26 ± 1,38	3,23		
Cr	3,14 ± 1,52	3,08 ± 1,91	2,43		
Cu	7,91 ± 10,0	7,59 ± 6,72	3,36	8 ± 5	3 ± 3
Fe	0,71 ± 0,40	1,18 ± 0,63	0,90	0,5 ± 0,4	0,3 ± 0,2
Mn	1,60 ± 1,72	1,86 ± 1,59	0,82	2,8 ± 1,8	1,0 ± 0,5
Ni	1,94 ± 1,51	3,62 ± 2,30	6,94		
Pb	3,63 ± 3,78	28,6 ± 17,3	9,65	8 ± 6	5 ± 5
Sb	68,0 ± 70,7	67,6 ± 59,0	17,9	15 ± 16	37 ± 29
Sn	5,26 ± 4,38	5,78 ± 7,43		2,7 ± 2,4	
V	0,94 ± 0,45	2,17 ± 0,85	3,17	1,3 ± 1,1	0,4 ± 0,2
Zn	17,3 ± 27,9	23,9 ± 14,8	25,4	15 ± 13	7 ± 4

5.2. Relation entre éléments traces métalliques

Après avoir identifié les ETM présentant un risque d'exposition plus important pour la population, en particulier Sb, Cd et Zn, les relations entre ces éléments sont étudiées à l'aide d'une ACP afin d'identifier des origines communes (Figure 18).

Le premier axe, expliquant 36,1 % de la variance, permet de regrouper Cd, Zn et Cu (scores négatifs) et Ti, V, Fe, Cr, Co et As (scores positifs). Le deuxième axe, expliquant 26,3 % de la variance, oppose Sn et Sb avec des scores négatifs à Mn avec un score positif. Sur le troisième axe, qui n'est pas représenté ici et explique 12,7 % de la variance, les variables Pb et Mn sont respectivement associées à des scores négatifs et positifs. Le nickel n'est capturé sur aucune des dimensions.

La première dimension oppose des éléments d'origine lithogénique, dérivés des sols et des roches (Ti, V, Fe, Cr, Co et As), à des éléments d'origine anthropique (Cd, Zn et Cu). Plusieurs études ont observé cette association d'éléments géogéniques, suggérant une contamination des particules de sols dans les lichens (Agnan et al., 2015; Cohen et al., 2011; de Paula et al., 2015). L'élément Zn est souvent considéré comme un indicateur de la combustion des déchets, de l'activité industrielle, ainsi que de l'usure des pneus et des garnitures de frein. Le regroupement de Cd, Zn et Cu pourrait être associé à l'activité industrielle, notamment la

métallurgie et la sidérurgie ainsi qu'à l'extraction de minéraux (Cuniasse et Glass, 2020; Pacyna et Pacyna, 2001).

Le fait que Sn et Sb soient regroupés ensemble sur l'axe 2 indique une seconde origine anthropique, qui pourrait être associée aux poussières d'usure provenant des garnitures de freins et des pneus (Lin et al., 2014; Pant et al., 2017; Sternbeck et al., 2002).

En revanche, l'isolement de Pb sur la troisième dimension pourrait refléter des contaminations provenant de dépôts résiduels de l'essence plombée ou d'anciennes activités sidérurgiques, ainsi que des processus industriels actuels tels que l'incinération de déchets et la production de peinture pour extérieur, moins courants pour les autres ETM (Karageorgis et al., 2009). Par exemple, la présence de Pb pourrait être due aux résidus d'essence plombée. Pendant la majeure partie du ^{xx}^e siècle, le plomb était ajouté à l'essence sous forme de tétraéthylplomb pour améliorer les performances des moteurs. Cependant, l'Union européenne a interdit cette pratique en 2000 en raison des effets toxiques du plomb sur la santé humaine et l'environnement (Cuny et al., 2004; Nriagu, 1989b).

Les résultats de la répartition des sites d'études classés en zones rurales ou urbaines/semi-urbaines montrent qu'il n'y a pas de distinction nette entre les sites en zone rurale et urbaine (Figure 18a). Parmi les sites en milieu urbain/semi-urbain, nous retrouvons Leuven, Beersel, Beauvechain, Nivelles, St-Denis et Blégny. Cette absence de regroupement s'explique principalement par le fait que l'étude se concentre essentiellement sur des sites ruraux, sans inclusion de grandes villes susceptibles d'influencer de manière significative. De plus, chaque site rural présente des caractéristiques et des facteurs locaux, tels que des facteurs environnementaux (topographie, végétation, *etc.*) et divers facteurs anthropiques, qui influencent les résultats de façon variée et non uniforme.

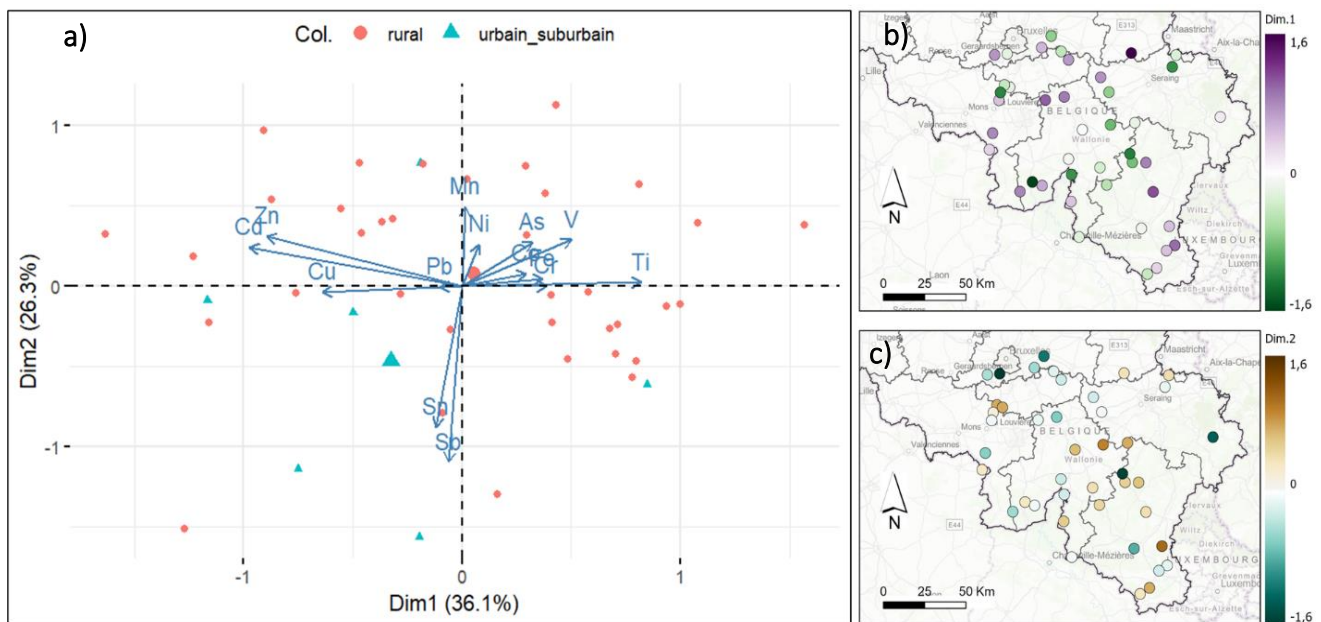


Figure 18: Analyse en composante principale basée sur des concentrations des ETM dans les échantillons actuels, par variable (a) et par site sur la première dimension (b) et sur la deuxième dimension (c). Les points en rose saumon représentent les sites d'études en zone rurale et les triangles bleus représentent les sites en zone urbaine/semi-urbaine.

5.3. Distribution spatiale et facteurs d'influence

Pour mieux comprendre cette diversité et cartographier la pollution sur chaque site étudié, nous pouvons examiner les cartes issues de l'ACP (Figure 18b et c). La première dimension révèle que les sites en mauves sont caractérisés par une prévalence d'éléments lithogéniques, indiquant une origine naturelle des ETM, tandis que les sites de couleur verte sont plutôt associés à une contamination industrielle (Figure 18b). Sur la deuxième carte représentant la deuxième dimension (Figure 18c), les sites en brun indiquent une contamination liée au trafic routier. Cependant, comme mentionné précédemment, il est difficile de caractériser précisément la pollution en raison de l'hétérogénéité entre les sites et de l'absence de sites d'étude représentant purement un type de contamination particulier. Ces cartes illustrent donc que chaque site peut être influencé par plusieurs sources de pollution.

Cette diversité d'intensité de contamination peut également être visualisée sur les diagrammes en boîte de la **Figure 17**. En particulier pour les éléments tels que Mn, Cd, Zn et Sb qui montrent des hauteurs de diagrammes en boîte plus larges, indiquant une plus grande variabilité des niveaux de contamination entre les sites d'étude. Cette variabilité suggère des sources de pollution diverses et non uniformes, reflétant une multitude de facteurs influents sur les différents sites.

5.3.1. Corrélation des éléments traces métalliques avec des variables d'influence

Afin de mieux comprendre les principales sources de cette diversité de contamination, il est nécessaire d'identifier les principaux facteurs influençant les niveaux de contamination dans les lichens. Ceci est réalisé par l'analyse des corrélations entre les ETM et certains facteurs influençant la bioaccumulation à l'aide de la matrice de corrélation de Spearman (**Figure 19**). Les variables d'influence considérées sont la part artificialisée, la distance à la route, la distance au grand centre urbain le plus proche, la distance à une industrie la plus proche et la distance à une commune densément industrialisée.

Part artificialisée

La proportion de surface artificialisée dans un rayon de 1 km autour du site (Z. arti) ne présente aucune corrélation significative avec la plupart des ETM. Toutefois, des corrélations significatives ont été observées avec Sn ($p = 0,54$; $p < 0,001$), Sb ($p = 0,47$; $p < 0,01$) et Cr ($p = 0,37$; $p < 0,05$). Ces corrélations positives indiquent que des niveaux plus élevés de ces éléments sont associés à des zones plus artificialisées. Les éléments Sn et Sb, identifiés dans le point précédent comme provenant principalement du trafic routier, sont ainsi corrélés à l'urbanisation croissante. Cette relation souligne que l'augmentation de l'urbanisation s'accompagne généralement d'une intensification du trafic routier. En revanche, la distance au grand centre urbain (Dist. Ville) ne montre aucune corrélation significative avec les ETM ($p > 0,05$), probablement parce que cette mesure ne capture pas aussi bien l'ensemble des impacts anthropiques que l'artificialisation.

Distance à une industrie et distance à une commune densément industrialisée

La distance à une industrie (Dist. Ind) et la distance à une commune densément industrialisée (Dist. Co. Densé. Ind) montrent généralement des anti-corrélations, indiquant que la contamination diminue avec l'éloignement des sites industriels. Cependant, alors que la distance à une commune densément industrialisée ne montre pas de corrélations significatives avec les ETM, à l'exception de Cd et Cr ($p < 0,05$), la distance à une industrie présente des corrélations très significatives ($p < 0,01$) pour Cr, Cd, Sn, Sb, et Pb. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la proximité immédiate à une industrie spécifique a un impact plus marqué sur les niveaux de contamination par les ETM, alors que dans les communes densément industrialisées, les sources de pollution peuvent être plus dispersées et ainsi réduire l'impact de la distance sur les niveaux de contamination observés (Chen et al., 2022; Varrica et al., 2022).

Distance à la route

La distance à la route ne montre aucune corrélation significative avec les ETM ($p > 0,05$). Par conséquent, nous allons analyser d'autres variables liées au trafic, notamment l'intensité du trafic routier à deux échelles : locale et communale. Ces variables supplémentaires permettront de mieux évaluer l'impact du trafic routier sur les niveaux de contamination.

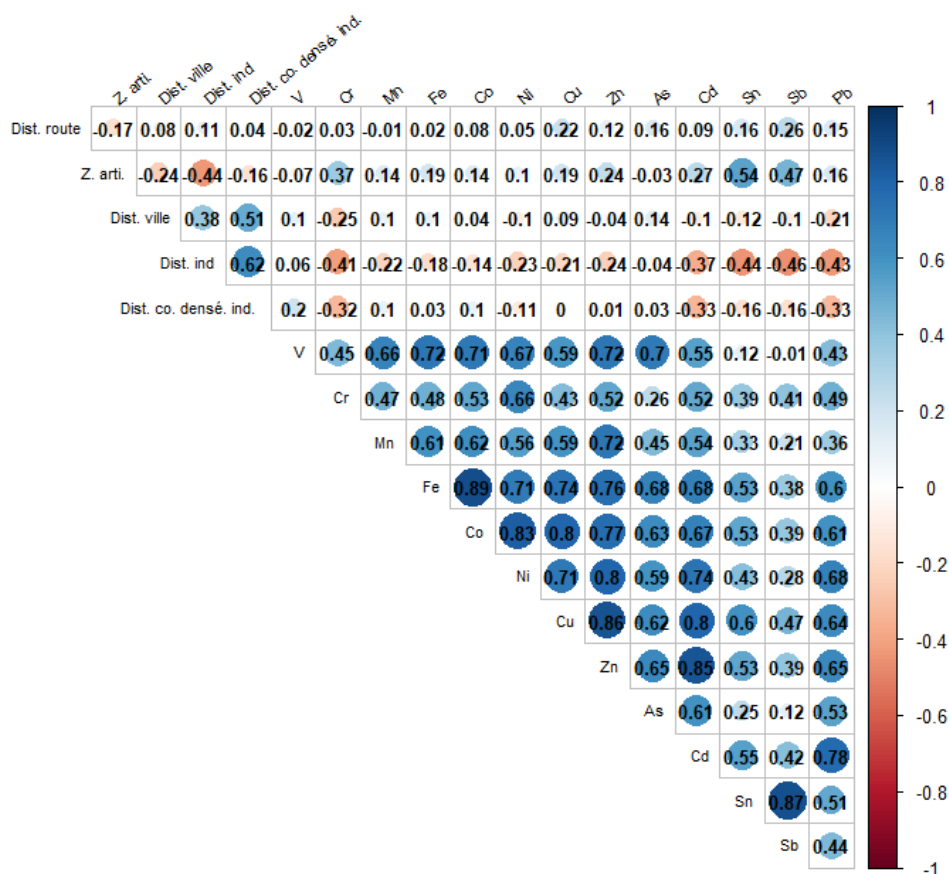


Figure 19: Corrélation de Spearman entre les variables d'influence et les FE des ETM des échantillons actuels.

5.3.2. Zoom sur l'influence du trafic routier au niveau local

Pour mieux appréhender l'influence du trafic routier sur la contamination en ETM, il est pertinent de considérer la qualité des routes. Nous analyserons la contamination en fonction de la classe des routes (primaire, secondaire ou tertiaire) à travers des diagrammes en boîte illustrant les niveaux de contamination pour chaque type de route (**Figure 21**). L'hypothèse est que plus la classe des routes est élevée (primaire > secondaire > tertiaire), plus le trafic routier est intense et donc plus la contamination en ETM est élevée. En effet, une route principale, fréquemment utilisée, présente des niveaux de contamination plus élevés qu'une route secondaire ou tertiaire, moins empruntée (Viard et al., 2004). Ensuite, pour examiner l'influence de l'urbanisation, l'intensité du trafic routier à l'échelle communale sera analysée, offrant une vision plus globale de l'impact routier sur les niveaux de contamination en ETM.

Le fait que la corrélation entre la distance à la route la plus proche et les ETM n'a rien donné de concluant s'explique par deux raisons. D'une part, l'analyse des distances des sites d'étude par rapport aux routes montre que la majorité des sites se situe à moins de 20 m du bord de la route, à l'exception de Moha et Fourons (**Figure 20**). Cette proximité limite la capacité de la distance à expliquer les niveaux de contamination observés, car seuls deux sites

sont légèrement plus éloignés, ce qui n'est pas représentatif d'une contamination à distance des axes routiers (Viard et al., 2004). D'autre part, le volume de trafic routier n'est pas pris en compte dans cette variable.

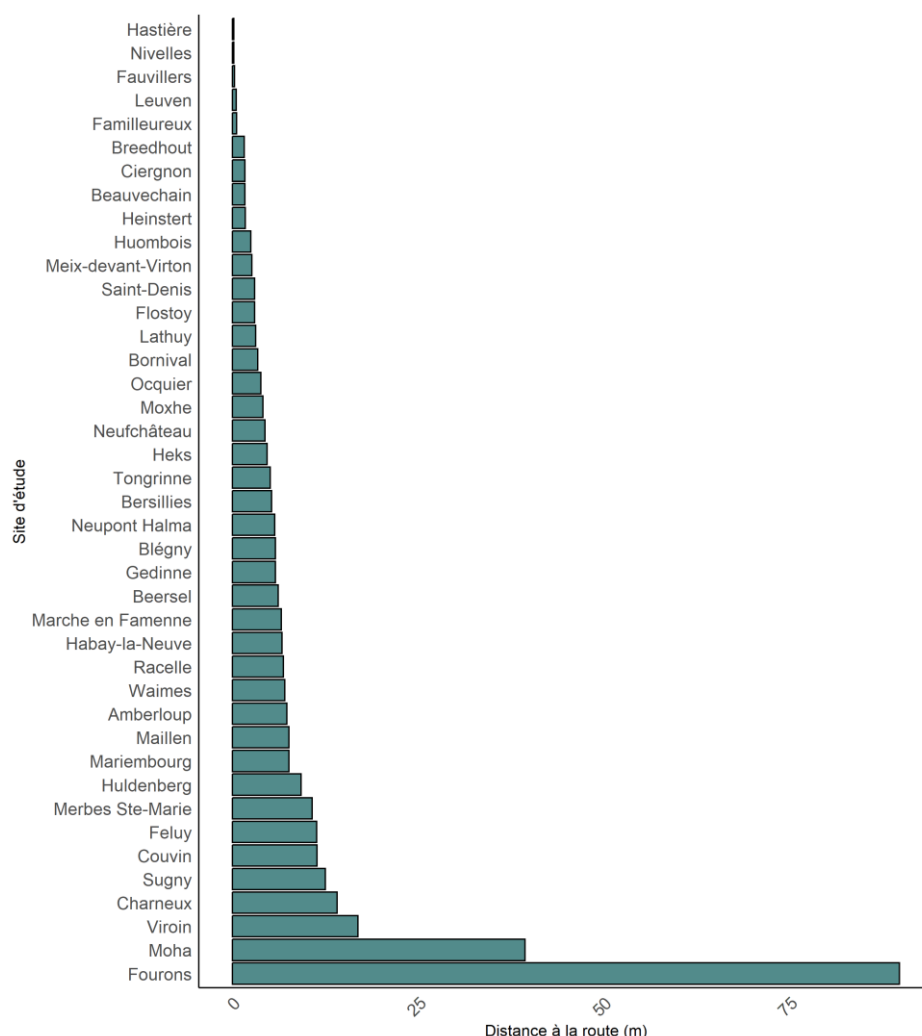


Figure 20: Distance des sites d'étude à la route la plus proche (en m).

Les résultats montrent que les niveaux de contamination ont des médianes plus élevées pour les routes tertiaires, à l'exception de Sb, bien que ces différences ne soient pas statistiquement significatives ($p > 0,05$; test ANOVA) en raison de la variabilité des données. La **Figure 21** et l'**Annexe 4** présentent des diagrammes en boîte des FE actuels en fonction des classes de routes (primaire, secondaire et tertiaire). Seuls les sites d'étude situés à moins de 25 m ont été pris en compte pour éliminer les points aberrants. Bien que l'hypothèse initiale soit que les routes primaires devraient présenter des niveaux de contamination plus élevés en raison d'un trafic plus intense, les résultats révèlent une tendance différente.

Cette observation peut s'expliquer par la nature de la circulation sur les routes tertiaires. Ces routes sont souvent associées à une circulation plus variable, incluant des ronds-points, des

feux rouges et des carrefours. Ces conditions entraînent des arrêts et des redémarrages constants engendrant une augmentation du freinage, et ainsi de l'usure des freins et de la resuspension des particules de la chaussée, ce qui pourrait contribuer à des niveaux de contamination plus élevés sur ces routes (Kennedy, 2002; Pant et al., 2017). De plus, malgré l'utilisation de l'essence sans plomb depuis plusieurs décennies, des quantités importantes de Pb sont encore trouvées autour des axes routiers. Cela est dû à des émissions de plomb provenant de l'usure des pneus, de l'utilisation d'huile de lubrification et de l'usure des roulements (Duong et Lee, 2011).

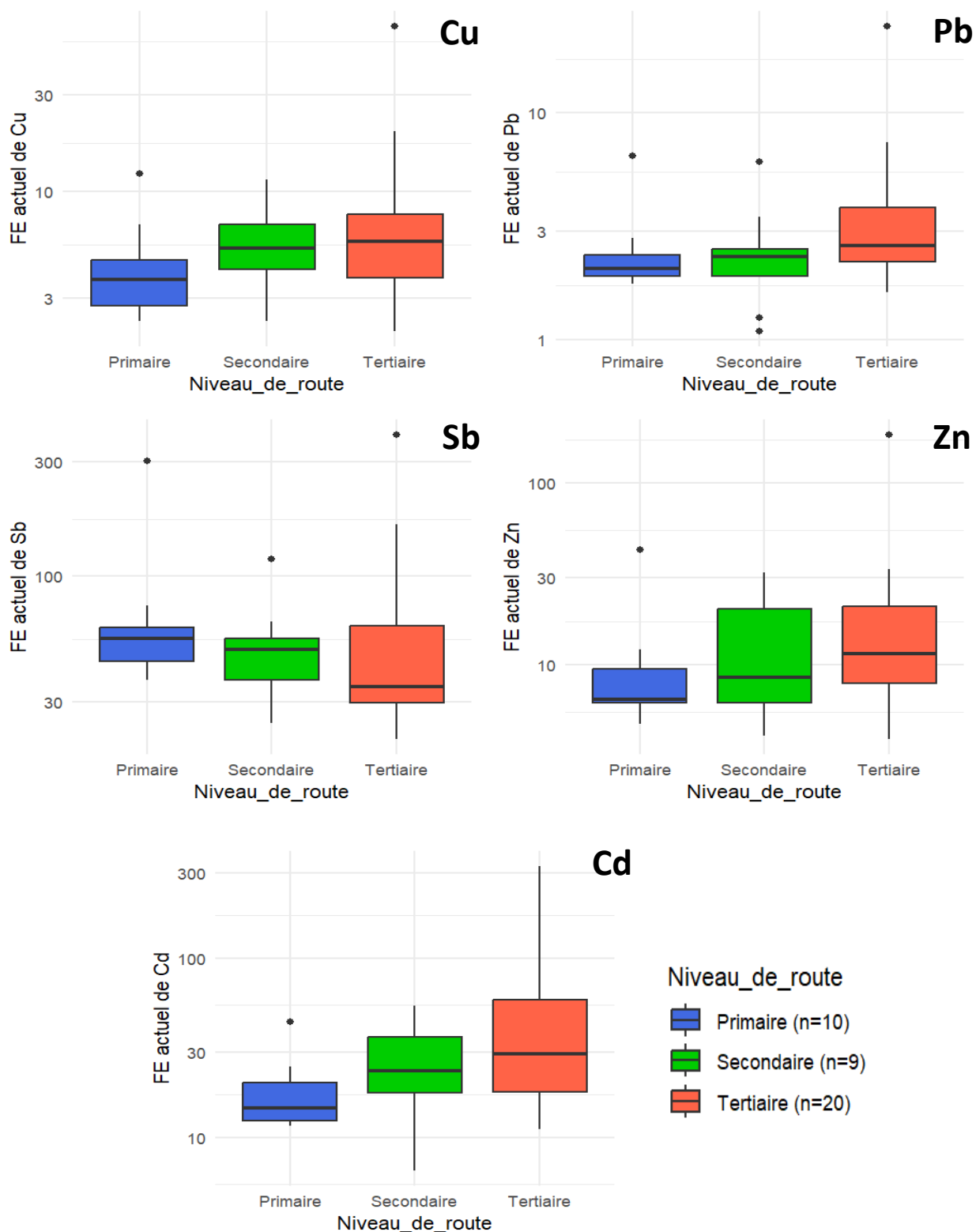


Figure 21: Diagramme en boîte des FE actuels en fonction des classes de niveaux de route (primaire, secondaire et tertiaire). Seuls les sites d'étude situés à moins de 25 m ont été pris en compte.

5.3.3. Zoom sur l'influence du trafic routier au niveau communal

Dans cette section, nous nous concentrerons sur l'influence de l'urbanisation, mesurée par l'intensité du trafic routier à l'échelle communale. Cette approche permet une vision plus globale de l'impact de l'intensité du trafic routier sur les niveaux de concentrations en ETM.

Les résultats précédents ont montré que les niveaux de contamination varient en fonction de la classe de route la plus proche (primaire, secondaire ou tertiaire), avec des niveaux de contamination plus élevés sur les routes tertiaires, probablement en raison des arrêts et redémarrages constants. Cette observation est complémentaire à l'analyse de l'intensité globale du trafic à l'échelle communale, qui montre qu'un volume de trafic élevé contribue également à une plus grande contamination (**Figure 22**).

En effet, les analyses révèlent que les niveaux de concentrations actuels pour les ETM Cd, Zn, Sn et Sb varient en fonction de l'intensité du trafic routier mesurée en véhicule $\times$ km, avec des différences significatives entre les niveaux de concentrations dans les trois classes d'intensité pour Zn, Sn et Sb ($p < 0,05$; test ANOVA), et très significatives pour Cd ($p < 0,01$; test ANOVA) (**Figure 22**). Ces résultats indiquent que la classe 3, représentant une forte intensité de trafic, est associée à des niveaux de contamination plus élevés pour la majorité des ETM. Bien que les graphiques illustrant les diagrammes en boîte pour les autres ETM en **Annexe 5** ne présentent pas de différences significatives ($p > 0,05$; test ANOVA), une inspection visuelle suggère que les niveaux de contamination augmentent avec l'intensité du trafic.

Ces résultats sont cohérents avec les conclusions de la littérature, qui indique que Sn, Sb et Zn se retrouvent fréquemment en quantités plus élevées dans les zones à trafic routier intense. Ces ETM sont principalement associés à la poussière d'usure des garnitures de freins, des pneus et à l'abrasion des routes (Cal-Prieto et al., 2001; Demková et al., 2019; Hjortenkrans, 2008; Sternbeck et al., 2002). Bien que les industries manufacturières soient les principales sources d'émission de Cd, il a été démontré que le secteur du transport routier contribue également de manière importante à ces émissions (Cuniasse et Glass, 2020; Hjortenkrans, 2008).

Ainsi, la contamination par les ETM est influencée à la fois par l'environnement proche (type de route), surtout sur des routes à circulation variable, et par l'environnement éloigné reflétant l'intensité d'urbanisation, avec un volume de trafic élevé (intensité du trafic routier à l'échelle communale).

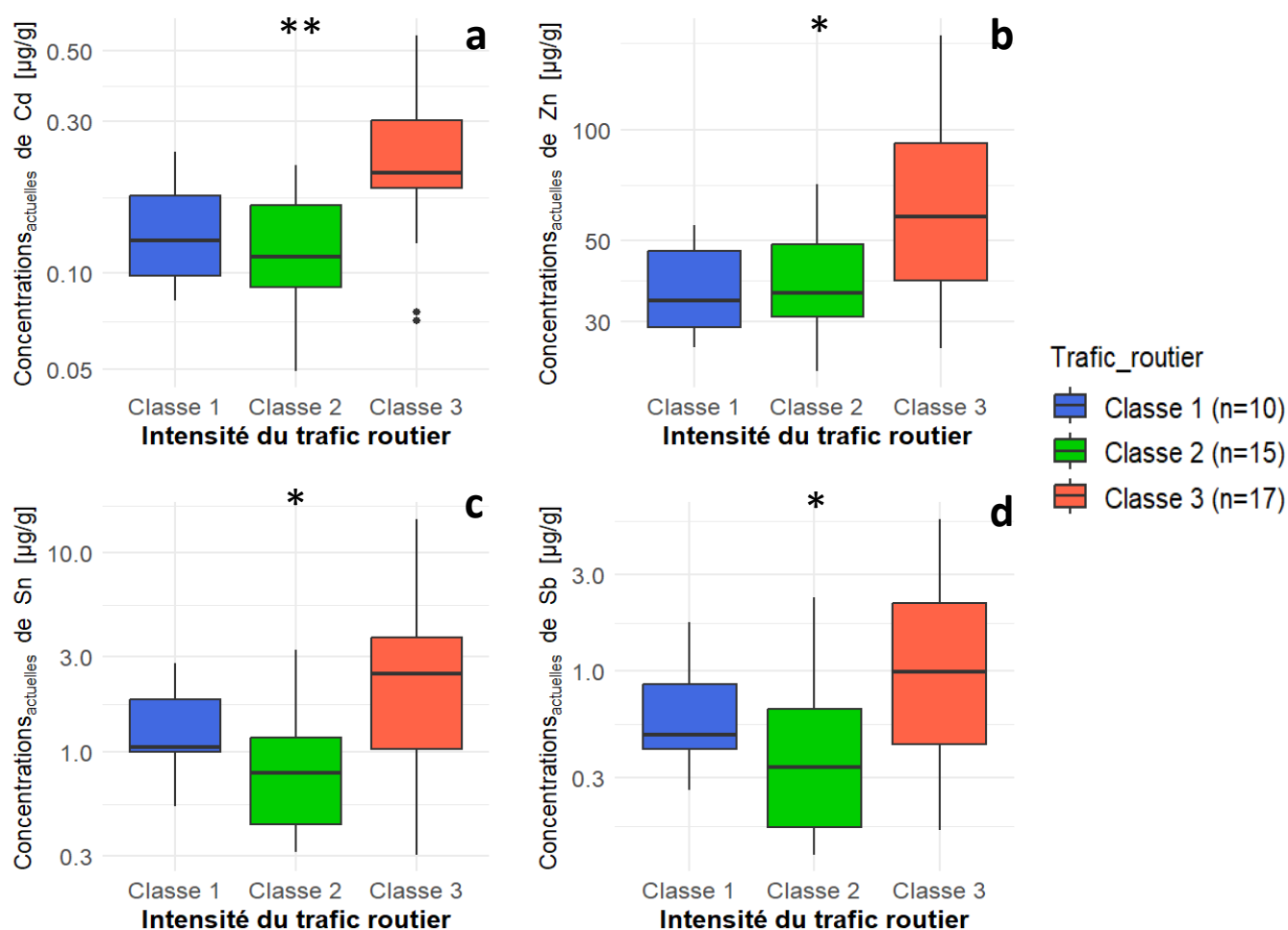
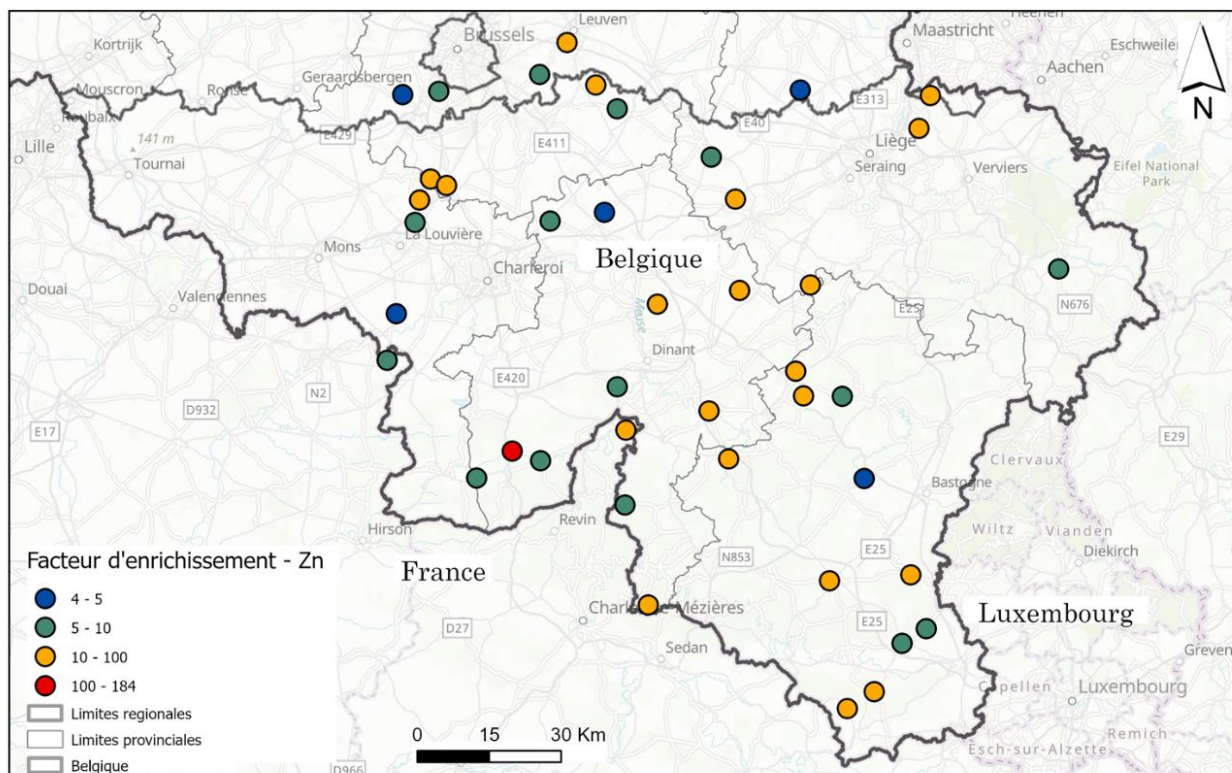


Figure 22: Influence de l'intensité du trafic routier en véhicule.km à l'échelle communale sur les niveaux de concentrations actuelles en µg/g pour Cd (a), Zn (b), Sn (c) et Sb (d).

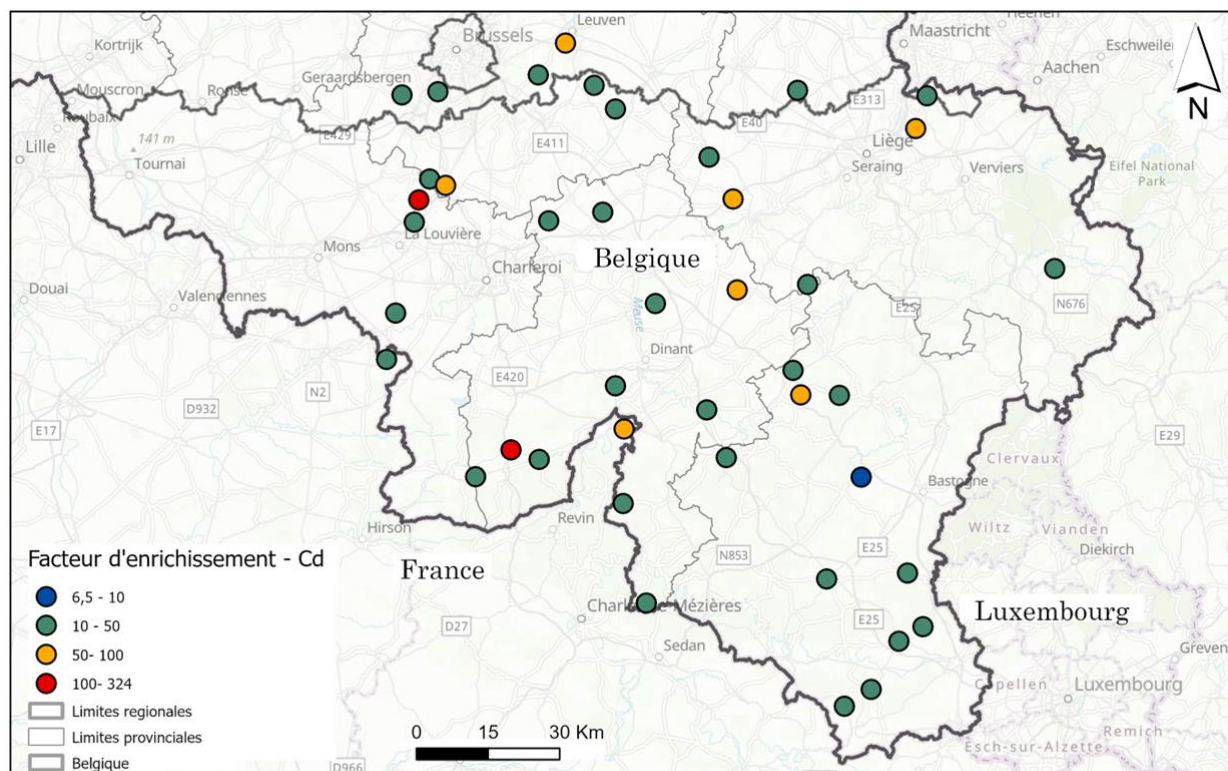
5.3.4. Cartographie des éléments traces métalliques

Dans cette section, la cartographie des FE actuels des ETM dans les lichens est réalisée afin d'évaluer la répartition géographique des niveaux de pollution en Wallonie. Seuls les éléments fortement enrichis (Zn, Cd et Sb) sont illustrés ci-dessous dans la **Figure 23**, la **Figure 24** et la **Figure 25**. Les cartes des autres ETM sont présentées en **Annexe 6**. Il est important de noter que les échelles utilisées pour les cartes des différents ETM varient. Cela permet de mieux représenter les niveaux spécifiques à chaque élément et ainsi de mieux visualiser les zones d'enrichissement relatif pour chaque ETM. Par conséquent, un FE de 50 pour Cd est élevé, tandis que pour Sb, cela indique un enrichissement moins important.



Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

Figure 23: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en Zn dans les échantillons actuels en Wallonie.



Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

Figure 24: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en Cd dans les échantillons actuels en Wallonie.

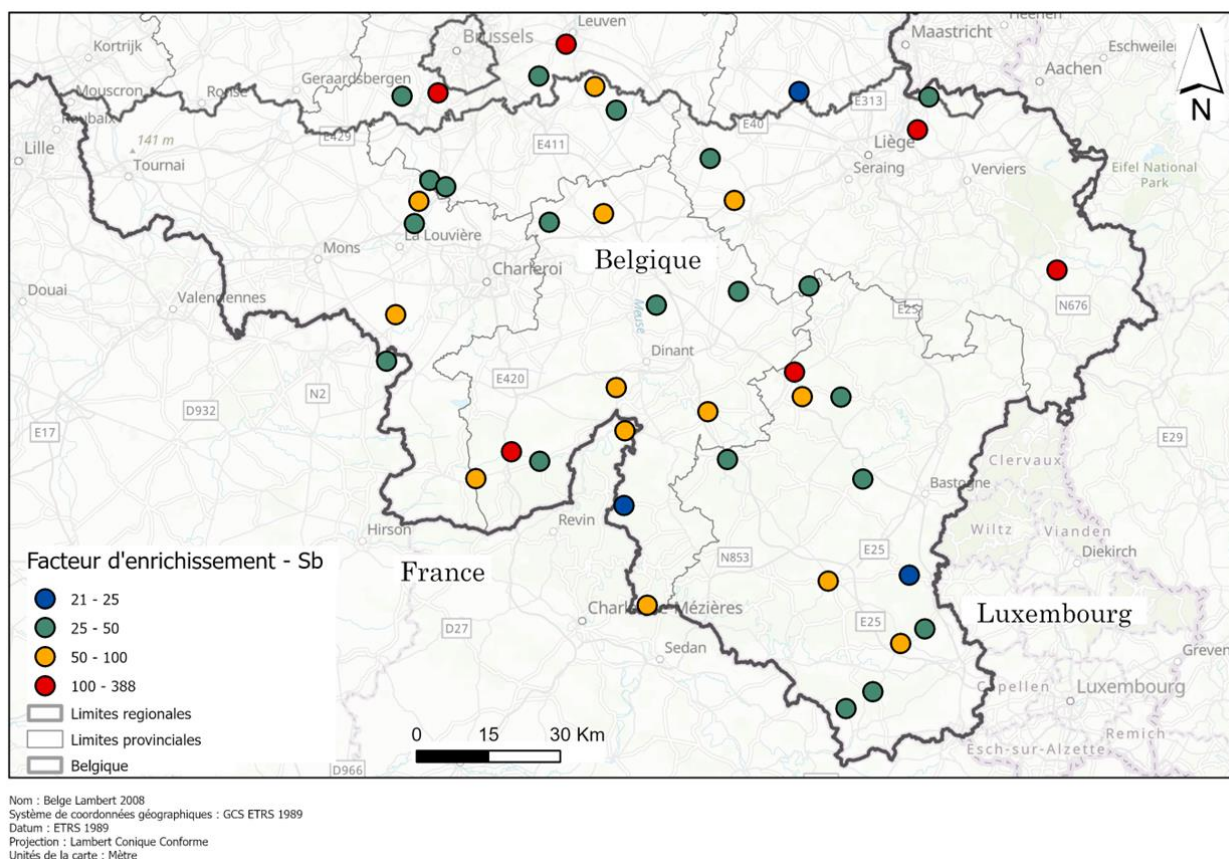


Figure 25: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en Sb dans les échantillons actuels en Wallonie.

Les résultats montrent que la contamination en ETM varie selon les sites étudiés. Nous observons que les niveaux de contamination sont généralement bien plus élevés pour Sb en Wallonie, avec des valeurs de FE atteignant jusqu'à 388, ce qui représente un niveau d'enrichissement presque 20 fois supérieur aux niveaux les plus faibles indiqués en bleu sur la carte (Figure 25). Il est également notable que les niveaux de contamination sont généralement plus faibles dans le sud de la Wallonie, une région moins industrialisée que le nord. Les cartes présentées ci-dessus révèlent une contamination élevée pour tous les ETM sur certains sites, notamment à Mariembourg. Il est donc pertinent d'examiner certains de ces sites de manière plus détaillée en visualisant l'exposition des différents sites d'étude aux diverses sources de contamination industrielle, indiquée par les triangles bleus représentant les zones d'influence des vents dominants (Figure 26).

Cas d'étude de Mariembourg

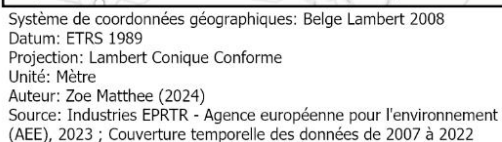
Les trois cartes présentées précédemment ainsi que celles en Annexe 6 révèlent une contamination élevée pour tous les ETM étudiés sur le site de Mariembourg. En effet, la Figure 26 montre que Mariembourg est exposé aux vents dominants provenant de quatre industries manufacturières de métaux ferreux. Ces industries, à savoir *Thermic Distribution Europe SA*, *Saint Roch Couvin SA* (deux sites de fabrication de chaudières en fonte) et la *fonderie de Couvin*

SA, ont toutes fermé entre 2014 et 2018. Cependant, malgré l'arrêt de ces activités industrielles, cette région présente des niveaux de contamination très élevés, notamment en Sb, Cd et Zn (FE > 100) ainsi qu'en Pb, Sn, As, Cu, Ni, Cr et Mn (FE > 10). Cette situation peut s'expliquer par la contamination des sols causée par ces anciennes activités industrielles. Même après la fermeture des usines, l'érosion des sols pollués remet les particules des ETM en suspension dans l'air, ce qui se reflète dans les niveaux de contamination observés dans les lichens de cette étude. Par conséquent, la population locale est encore exposée à des dépôts résiduels de ces éléments toxiques, soulignant l'importance de continuer le suivi environnemental de cette zone pour évaluer et gérer les risques sanitaires.

Cas d'étude de Familleureux

Le village de Familleureux est exposé aux vents dominants provenant de quatre industries sidérurgiques en activité, dont trois appartiennent à l'entreprise *NLMK* (fabrication de bobines laminées à chaud et à froid pour l'automobile, la construction et les appareils à pression) et la dernière à *MECANOUTIL SA* (traitement de surface des métaux et plastiques par électrolyse ou chimie, transformation des métaux ferreux, et laminoirs à chaud). Toutefois, la majorité des éléments présentent un FE inférieur à 10, indiquant une faible contamination anthropique sur ce site. Seuls Sb (FE actuel = 19,8) et Cd (FE actuel = 43,8) affichent un FE supérieur à 10.

Les niveaux élevés de Sb et Cd pourraient s'expliquer principalement par l'utilisation plus intensive de ces éléments dans les processus industriels des entreprises mentionnées. Une seconde hypothèse expliquant les faibles niveaux de contamination par les autres ETM pourrait être liée aux variations topographiques qui créent des microclimats locaux, modifiant la dispersion et la déposition des ETM, bien que ces effets soient souvent moins importants que ceux des conditions météorologiques globales comme le vent (Dron et al., 2021). Cependant, en analysant la topographie de la région, on observe qu'elle ne varie pas beaucoup. En partant de l'usine *NLMK* (120 m) et en remontant vers le nord-est jusqu'au site d'étude, l'altitude augmente jusqu'à environ 130-140 m avant de redescendre au niveau du village de Familleureux à environ 115 m. Il y a donc seulement une variation de 20 m d'altitude, ce qui est relativement faible pour avoir un impact significatif sur la dispersion des polluants.



52

6. Évolution temporelle des dépôts atmosphériques en éléments traces métalliques

6.1. Concentrations en éléments traces métalliques dans les herbiers

6.1.1. Concentrations totales historiques

Parmi les éléments étudiés, l'ordre d'abondance est $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Sn} > \text{Co} > \text{Sb} > \text{Cd}$ (Figure 27). Comme les résultats des concentrations actuelles (Figure 16), Fe est également le plus abondant et Cd le moins abondant. Cependant, l'ordre d'abondance des éléments entre ces deux extrêmes diffère légèrement de celui des échantillons actuels. De plus, la plupart des échantillons historiques se situent au-dessus de la limite d'altération, suggérant une contamination importante de l'environnement due aux activités humaines. Les seuils de naturalité sont indiqués en vert et les seuils d'altération en rouge sur la Figure 27.

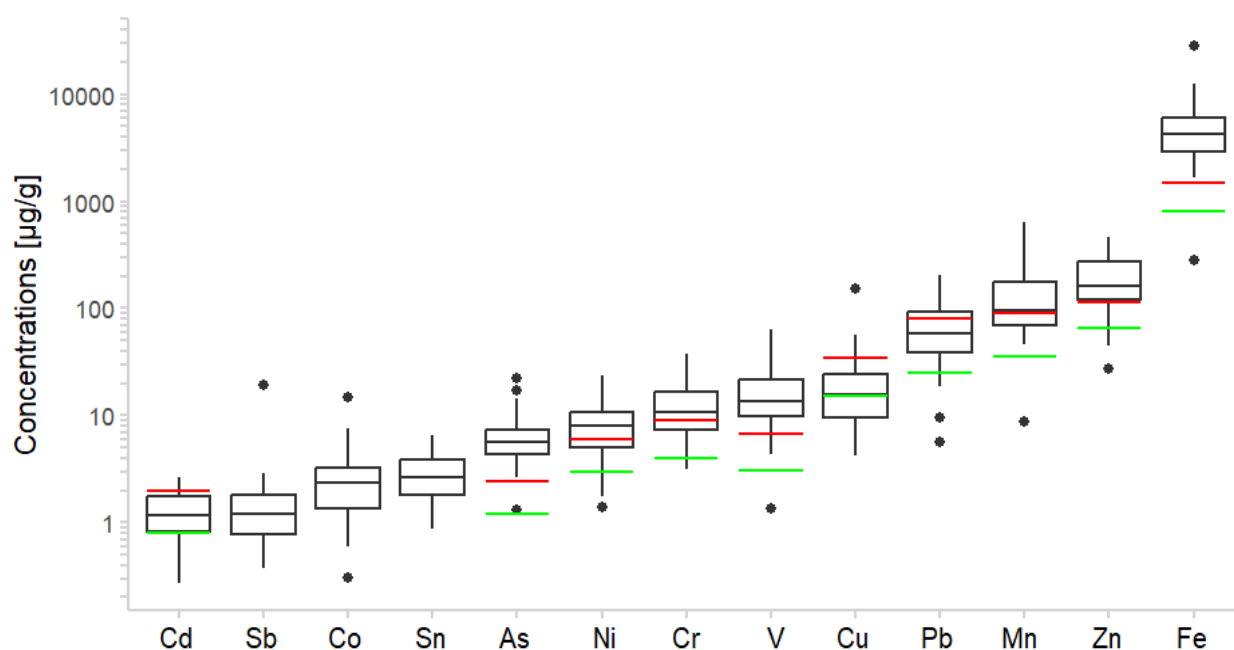


Figure 27: Gamme des concentrations totales en µg/g des échantillons historique (n = 42) en Wallonie, ainsi que les seuils de naturalité moyenne (en vert) et d'altération moyenne (en rouge), basés sur l'échelle de Nimis et Bargagli (2002).

6.1.2. Facteurs d'enrichissement historiques

L'emploi des FE, plutôt que des concentrations brutes, élimine l'influence des concentrations dans les herbiers, rendant ainsi la comparaison temporelle entre échantillons possible et plus précise. Cette méthode est indispensable pour les échantillons historiques,

probablement plus décomposés et concentrés en matière inorganique. En normalisant les données, les FE corrigent les variations dues à la décomposition de la matière organique et offrant une évaluation plus cohérente de l'évolution de la contamination au fil du temps (Agnan et al., 2015).

Gamme des facteurs d'enrichissement en Wallonie

L'analyse des FE des échantillons historiques révèle trois groupes distincts, mettant en lumière les influences anthropiques variées (**Figure 28**). Les éléments montrent des niveaux d'enrichissement différents, généralement plus élevés, reflétant l'intensité des activités humaines au fil du temps. En particulier, en comparant avec la période actuelle, il est notable que As et Pb sont maintenant inclus dans le groupe des ETM très enrichis. Cette inclusion supplémentaire met en évidence l'augmentation de l'influence anthropique sur ces éléments au fil du temps.

- Le premier groupe, composé de Fe, Mn, Co et V, montre une très faible influence anthropique.
- Le deuxième groupe, qui inclut Ni, Cr, Sn et Cu, indique une légère influence anthropique, avec des FE compris entre 2 et 10.
- Le troisième groupe, comprenant Pb, As, Zn, Cd et Sb, affiche des FE supérieurs à 10, signalant un enrichissement significatif principalement dû à des activités humaines.

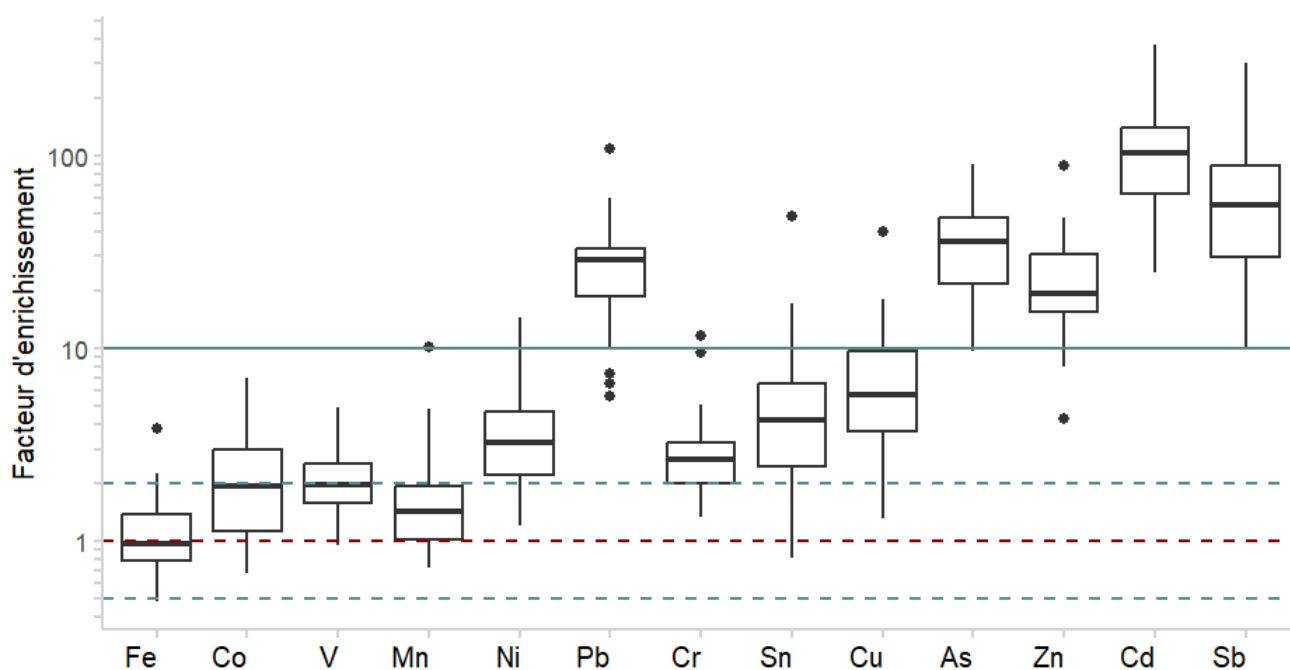


Figure 28: Gammes des FE (normalisation à l'UCC et Ti) des herbiers (n = 42) en Wallonie (tous sites confondus). Les lignes horizontales pointillées de couleur bleue correspondent aux FE de 0,5 et 2, tandis que la ligne pleine représente le FE de 10, distinguant

En comparant les FE des herbiers en Wallonie (période 1955-1986) avec ceux de la littérature récente (2002-2022), on observe que les valeurs historiques de notre étude sont généralement bien plus élevées pour la majorité des ETM (**Tableau 6**). Par exemple, Cd est en moyenne presque 37 fois plus élevé en Wallonie qu'en Himalaya et de 2 à 7 fois plus élevé que dans les vallées d'Aspe et d'Aragon ainsi qu'en Sicile. Pour Fe, l'élément le moins abondant, les valeurs en Wallonie sont entre 1,3 et 4 fois plus élevées que dans les autres régions étudiées.

Cette comparaison, bien que limitée par les différences temporelles et contextuelles, permet de mieux comprendre l'évolution et l'impact des activités anthropiques sur les niveaux de contamination par les ETM. En particulier, en comparant l'étude réalisée dans une région industrialisée de la Sicile, elle présente des FE plus bas pour plusieurs ETM comparés aux valeurs historiques de la Wallonie, à l'exception de Co et V. Cela montre que la Wallonie était bien plus industrialisée dans le passé par rapport à aujourd'hui.

Comparaison temporelle des niveaux de contamination

La diminution significative de la contamination pour la plupart des ETM au fil du temps met en évidence une amélioration notable de la pollution atmosphérique de ces éléments (**Figure 29**). En effet, pour la majorité des ETM, les FE historiques sont supérieurs aux FE actuels, particulièrement pour Pb et As, témoignant d'un enrichissement anthropique significatif dans le passé.

En comparant les médianes sur une échelle logarithmique, les rapports montrent que Pb présente un enrichissement environ 12 fois plus élevé dans les herbiers que dans les échantillons actuels, tandis que As est environ 6 fois plus enrichi. Par ailleurs, As, Cd, Co, Fe, Ni, Pb et V soulignent une diminution hautement significative dans le temps ($p < 0,001$; test de Wilcoxon). Les éléments Zn et Mn présentent également une différence significative ($p < 0,01$ pour Zn et $p < 0,05$ pour Mn). Cela suggère une diminution des concentrations atmosphériques en ETM au fil du temps, bien que certains ETM continuent de présenter des niveaux d'enrichissement élevés comme Cd, Zn et Sb (**Figure 17**).

En effet, en Wallonie, entre 1990 et 2020 les émissions d'ETM associées au secteur industriel ont diminué de 91 %, principalement due à une diminution importante des activités sidérurgiques à la suite de la mise en œuvre de réglementations législatives (SPW, 2023). De plus, la réduction significative des FE de Pb dans les échantillons actuels est cohérente avec l'interdiction de l'essence plombée et les efforts de réduction des émissions industrielles. Toutefois, les éléments tels que Cr, Cu, Sn et Sb n'ont pas montré de réductions significatives.

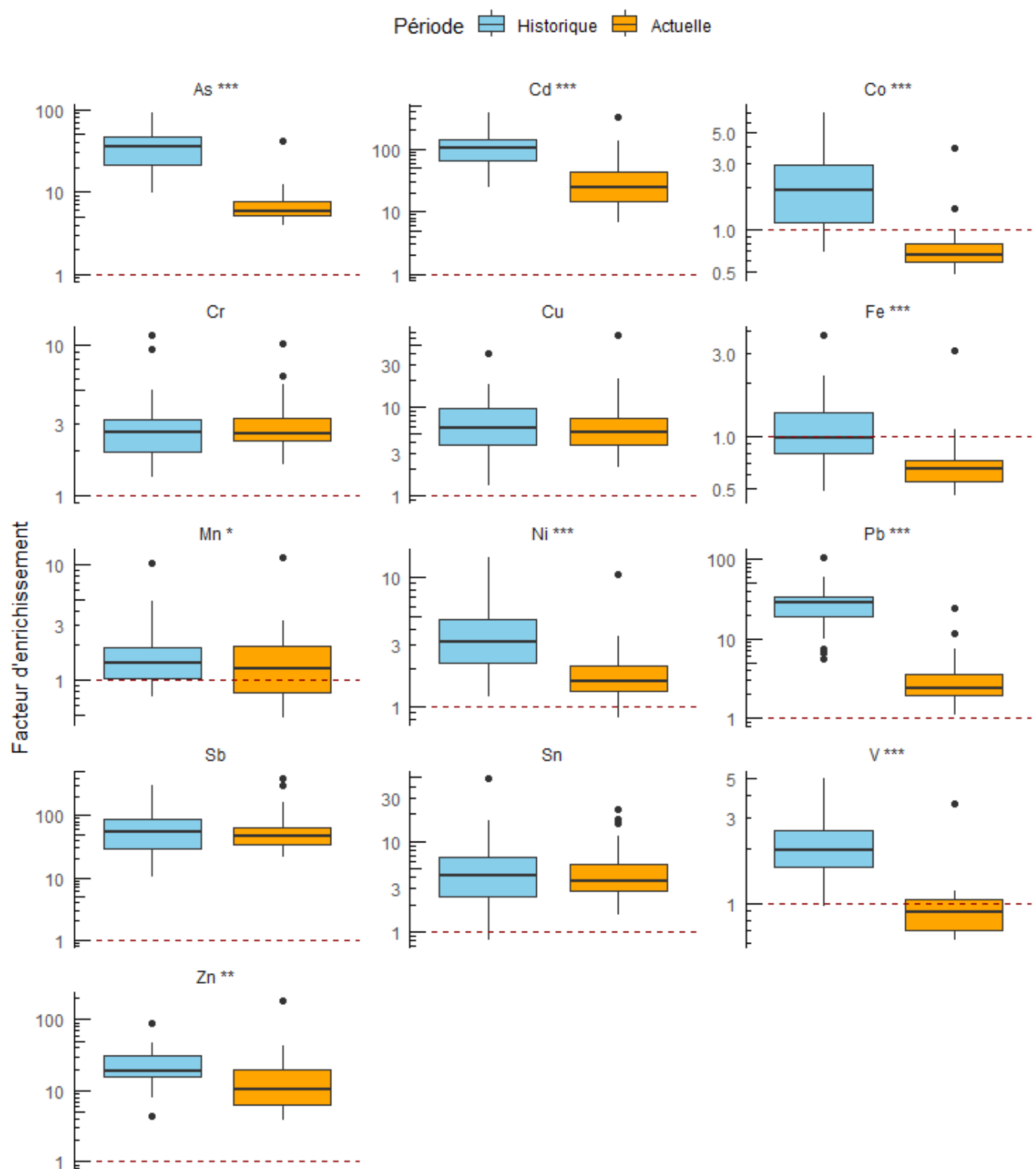


Figure 29: Comparaison temporelle entre les herbiers et les échantillons sur base des FE des ETM entre la période historique et actuelle. Seuil de significativité : * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$ (test de Wilcoxon).

Les moyennes des FE des ETM montrent que certains éléments ont été plus enrichis dans le passé par rapport à aujourd'hui. En particulier, les éléments fortement enrichis principalement par des sources anthropiques sont indiqués en orange pour ceux enrichis dans les herbiers, et en rouge foncé pour ceux enrichis tant dans les herbiers que dans les échantillons actuels (**Figure 30**).

On observe que Co, V et Cd ont des niveaux d'enrichissement similaires, avec As et Pb qui sont encore plus prévalents dans le passé. Il est souvent reconnu dans la littérature que ces éléments (Co, V, Cd, As et Pb) sont associés à différents processus industriels, notamment l'utilisation de combustible fossile (Chen et al., 2022; Cuniasse et Glass, 2020; Pacyna et Pacyna, 2001). Le fait que Pb soit l'élément le plus enrichi dans le passé et présente un excès comparé aux autres éléments (As, Cd, V et Co) pourrait s'expliquer par l'utilisation antérieure de voitures à essence plombée. En effet, selon plusieurs études de signatures isotopiques du plomb, l'utilisation passée de l'essence plombée a représenté l'une des principales sources de pollution mondiale au plomb entre les années 1940 et 1980 (Flament et al., 2002; Komárek et al., 2008; Resongles et al., 2021).

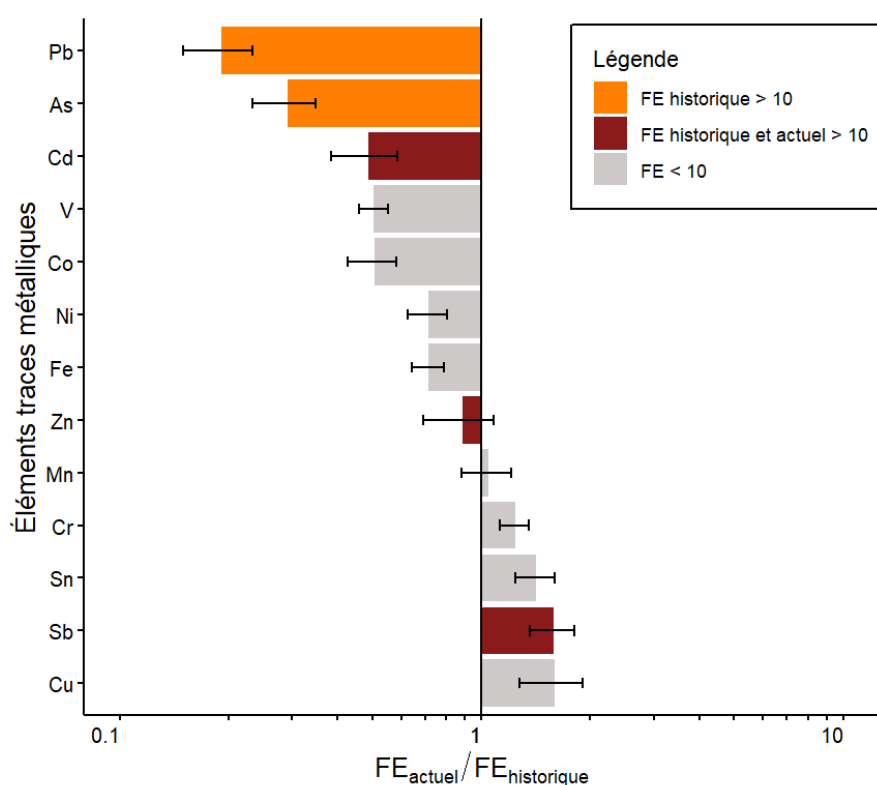


Figure 30: Comparaison de la prévalence des ETM entre périodes historique et actuelle, basée sur les rapports des FE. Les lignes noires représentent les écarts-types.

6.2. Évolution des relations entre éléments

Afin de comprendre les changements dans les sources de contamination au fil du temps, il est important d'examiner comment les relations entre les ETM ont évolué. Cette analyse nous permettra de comparer les sources potentielles des ETM entre les périodes historiques et actuelles, en regroupant les éléments à travers l'ACP et en visualisant l'évolution des relations des ETM dans le temps (**Figure 31**).

Parmi les éléments étudiés, Pb, As et Cd sont fortement associés à la période historique, avec Pb contribuant le plus à la première dimension de l'ACP, expliquant 53,5 % de la variance. Cela pourrait indiquer des sources de contamination liées aux anciennes activités anthropiques spécifiques à cette période, telles que la métallurgie et la sidérurgie. De plus, l'axe 1 est principalement influencé par Pb, ce qui suggère qu'il joue un rôle clé dans la différenciation entre les périodes historiques et actuelles. L'ACP montre une nette séparation entre les échantillons historiques (en bleu) et actuels (en rose saumon), indiquant des changements dans les sources de contamination entre les deux périodes (**Figure 31**). Ces changements pourraient être dus à des modifications des processus industriels et au renforcement des pratiques et des lois environnementales.

Le fait que Pb montre la plus grande influence sur la première dimension renforce l'hypothèse selon laquelle il était plus abondant dans les décennies passées, principalement en raison de l'utilisation extensive de l'essence plombée. Cette évolution temporelle des ETM souligne l'impact des changements dans les activités humaines sur la contamination environnementale au fil du temps.

Pour l'ensemble des échantillons, les éléments Sn, Sb et Cu sont corrélés ensemble sur la première dimension de l'ACP, avec Cr également représenté. Cette corrélation concorde avec l'hypothèse que leur source potentielle actuelle est le trafic routier, notamment l'usure des plaquettes de frein (cf. chapitre 5.3 ; Lin et al., 2014; Sternbeck et al., 2002). Les échantillons actuels montrent un enrichissement plus marqué de ces éléments, renforçant l'idée que le trafic routier et l'urbanisation croissante contribuent significativement à la pollution actuelle.

La deuxième dimension, expliquant 16,3 % de la variance, met en évidence principalement Mn, suggérant d'autres influences possibles pour cet élément. Cependant, la diversité des sources anthropiques du Mn (métallurgie, fabrication d'acier, industrie chimique, utilisation de pesticides, combustibles fossiles, *etc.*) rend difficile l'identification d'une source spécifique.

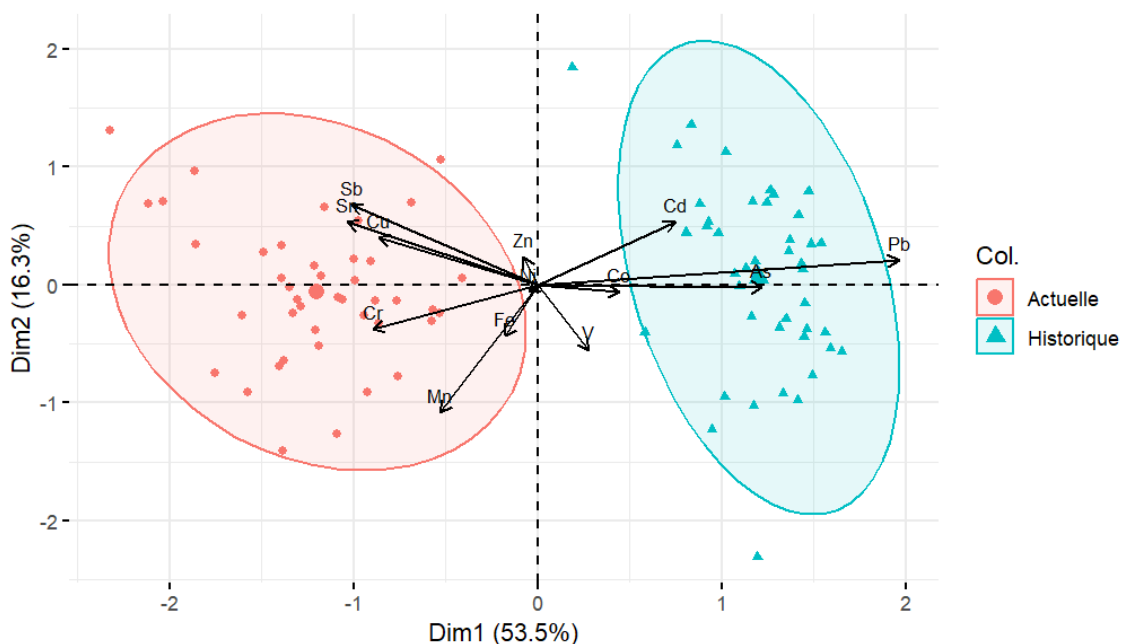


Figure 31: Analyse en composante principale sur base des FE des ETM des échantillons actuels (en rose) et historiques (en bleu).

6.3. Distribution spatiale des niveaux de contamination historique en Wallonie

Dans cette section, nous analysons la distribution spatiale des niveaux de contamination en Wallonie pour Pb (**Figure 32**), As (**Figure 33**) et Sb (**Figure 34**) entre les périodes historiques et actuelles afin d'identifier les zones où la contamination a diminué ou augmenté au fil du temps. Nous avons choisi ces éléments, car As, Pb et Sb sont fortement enrichis dans les herbiers. En particulier, As et Pb sont des éléments dont la contamination était historiquement plus élevée que dans les échantillons actuels pour tous les sites d'étude, ajoutant ainsi une perspective différente aux éléments également enrichis à la fois dans le passé et le présent comme Zn, Cd et Sb.

Les résultats montrent que As et Pb affichent des rapports toujours supérieurs à 1, indiquant une pollution plus importante dans le passé qu'à l'heure actuelle pour tous les sites d'étude. Par exemple, Meix-devant-Virton (en mauve) présente un niveau de pollution historique en Pb jusqu'à 25 fois plus élevé qu'aujourd'hui (**Figure 32**). Les cartes présentant les niveaux de contamination pour les autres ETM étudiés sont disponibles en **Annexe 7**. Les orthophotos des sites d'étude, comparant les situations en 1971 et à l'heure actuelle, sont présentées en **Annexe 9**.

Ces observations suggèrent a priori que les niveaux de contamination historiques ne peuvent être entièrement expliqués par les activités anthropiques anciennes, telles que celles représentées sur la carte des industries de base entre 1950 et 1972 (**Figure 6**). En effet, d'autres facteurs peuvent contribuer à expliquer ces dépôts historiques. Par exemple, les fonds

pédogéochimiques, désignant les niveaux naturels de concentration d'éléments chimiques dans les sols, peuvent être des réservoirs potentiels des ETM.

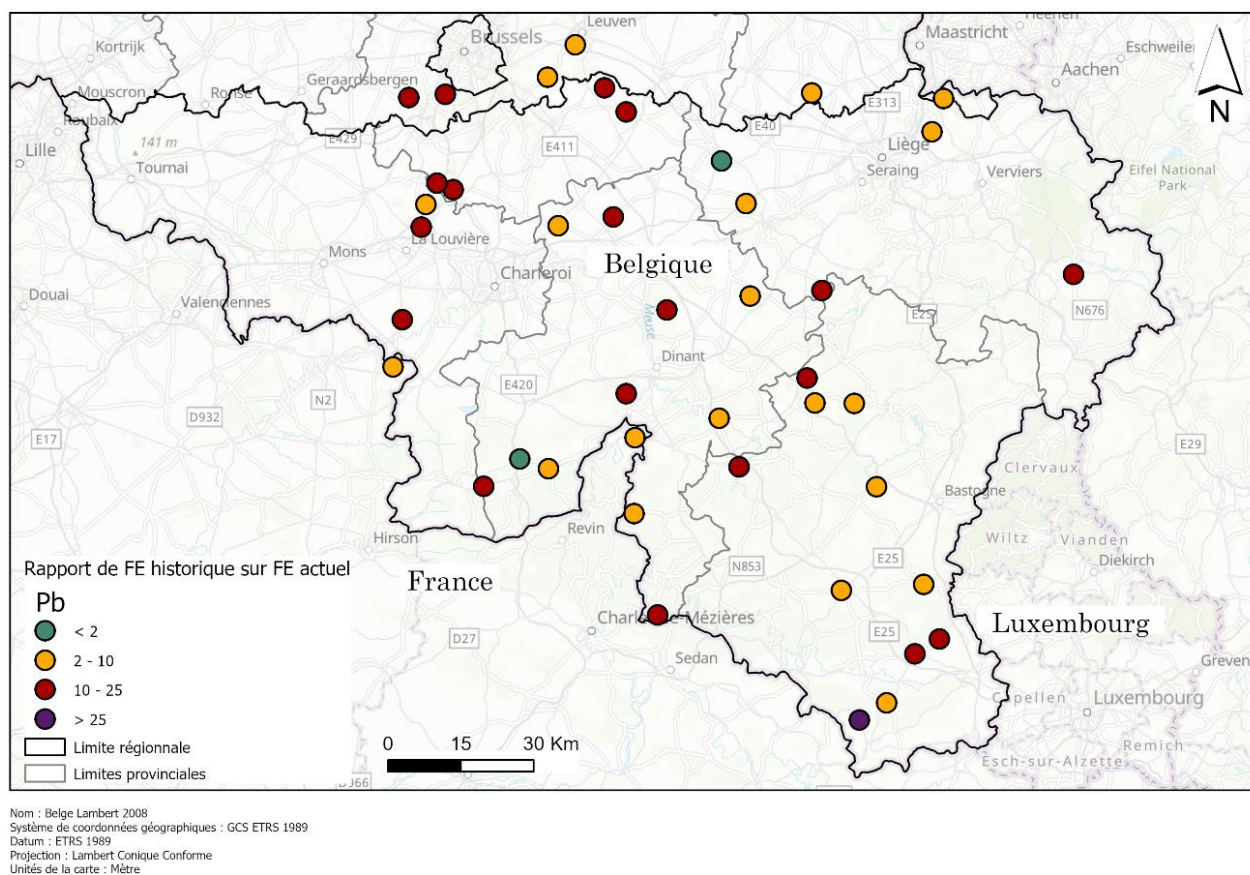
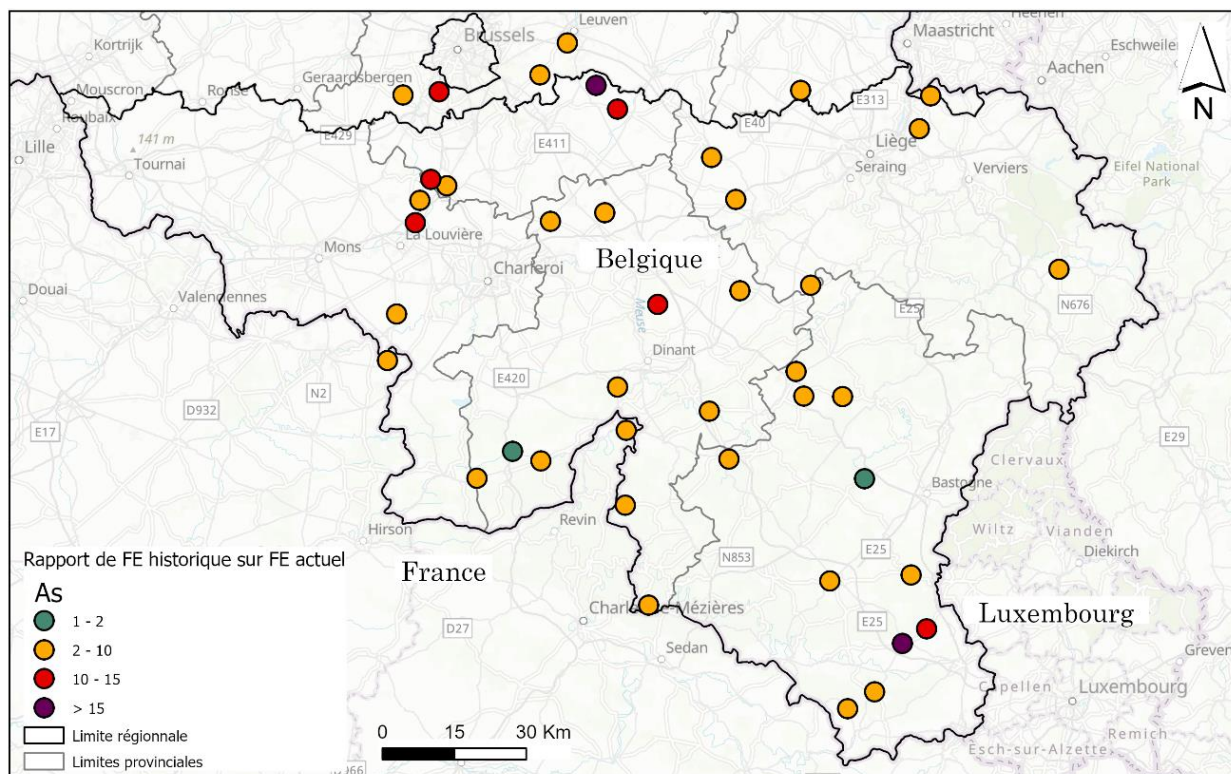
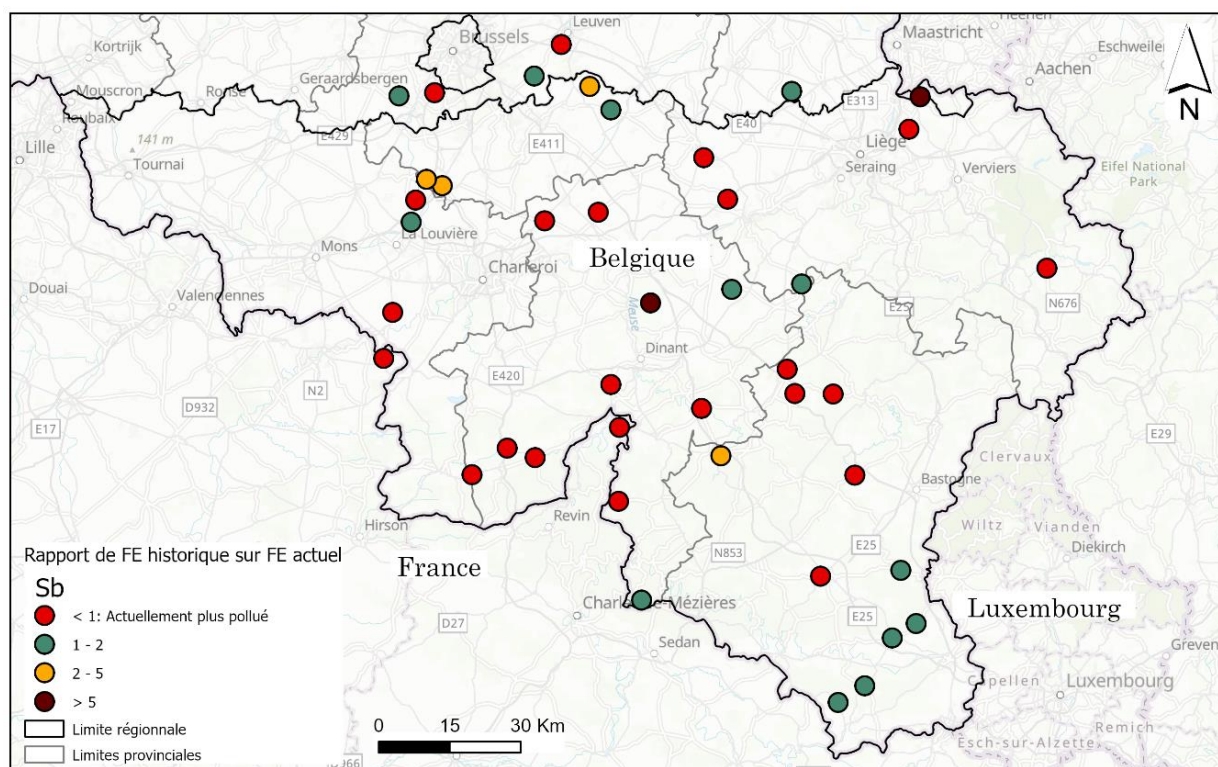


Figure 32: Evolution des niveaux de pollution en Pb en Wallonie, indiquée par le rapport des FE historiques sur les FE actuels. Un ratio inférieur à 1 signifie une pollution plus élevée actuellement, tandis qu'un rapport supérieur à 1 indique une contamination plus importante dans le passé.



Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre

Figure 33: Evolution des niveaux de pollution en As en Wallonie, indiquée par le rapport des FE historiques sur les FE actuels. Un ratio inférieur à 1 signifie une pollution plus élevée actuellement, tandis qu'un rapport supérieur à 1 indique une contamination plus importante dans le passé.



Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre

Figure 34: Evolution des niveaux de pollution en Sb en Wallonie, indiquée par le rapport des FE historiques sur les FE actuels. Un ratio inférieur à 1 signifie une pollution plus élevée actuellement, tandis qu'un rapport supérieur à 1 indique une contamination plus importante dans le passé.

6.4. Relation entre le fonds pédogéochimique et les niveaux de contamination historiques dans les lichens

Cette section explore l'hypothèse selon laquelle les dépôts historiques en ETM, se retrouvant dans les sols, se reflètent dans les concentrations observées dans les lichens. Pour tester cette hypothèse, nous comparons les concentrations de fonds géochimiques dans le sol en Wallonie aux niveaux de contamination observés dans nos échantillons d'herbiers (Vandeuren et al., 2015). Bien que les analyses précédentes n'aient pas identifié de variables d'influence expliquant clairement les niveaux de contamination, cette comparaison vise à déterminer si les concentrations dans les lichens reflètent globalement les concentrations de fonds pédogéochimiques.

Les résultats ne montrent aucune tendance claire qui émerge entre ces variables, comme l'illustrent la **Figure 35** ci-dessous et les diagrammes de dispersion des concentrations de fonds en fonction des FE historiques des herbiers de lichens (**Annexe 8**). En effet, les niveaux de pollution dans les lichens ne peuvent pas être entièrement expliqués par les concentrations de fonds géochimiques seules. Cependant, certains sites présentent une faible corrélation. Par exemple, à Racelle, les concentrations en Pb dans le sol et les lichens étaient respectivement entre 26,0 et 41,4 mg/kg et 32,4 µg/g. De même, à Huombois, des niveaux similaires ont été observés avec des valeurs entre 8,81 et 26,0 mg/kg et 21,4 µg/g dans les lichens.

Cette absence de corrélation peut être attribuée à l'hétérogénéité locale des sites d'étude, qui ne peut être capturée uniquement par ces concentrations de fonds. Bien que la plupart des sites soient situés en zones rurales, leur diversité fait qu'aucun site ne présente un profil de contamination identique.

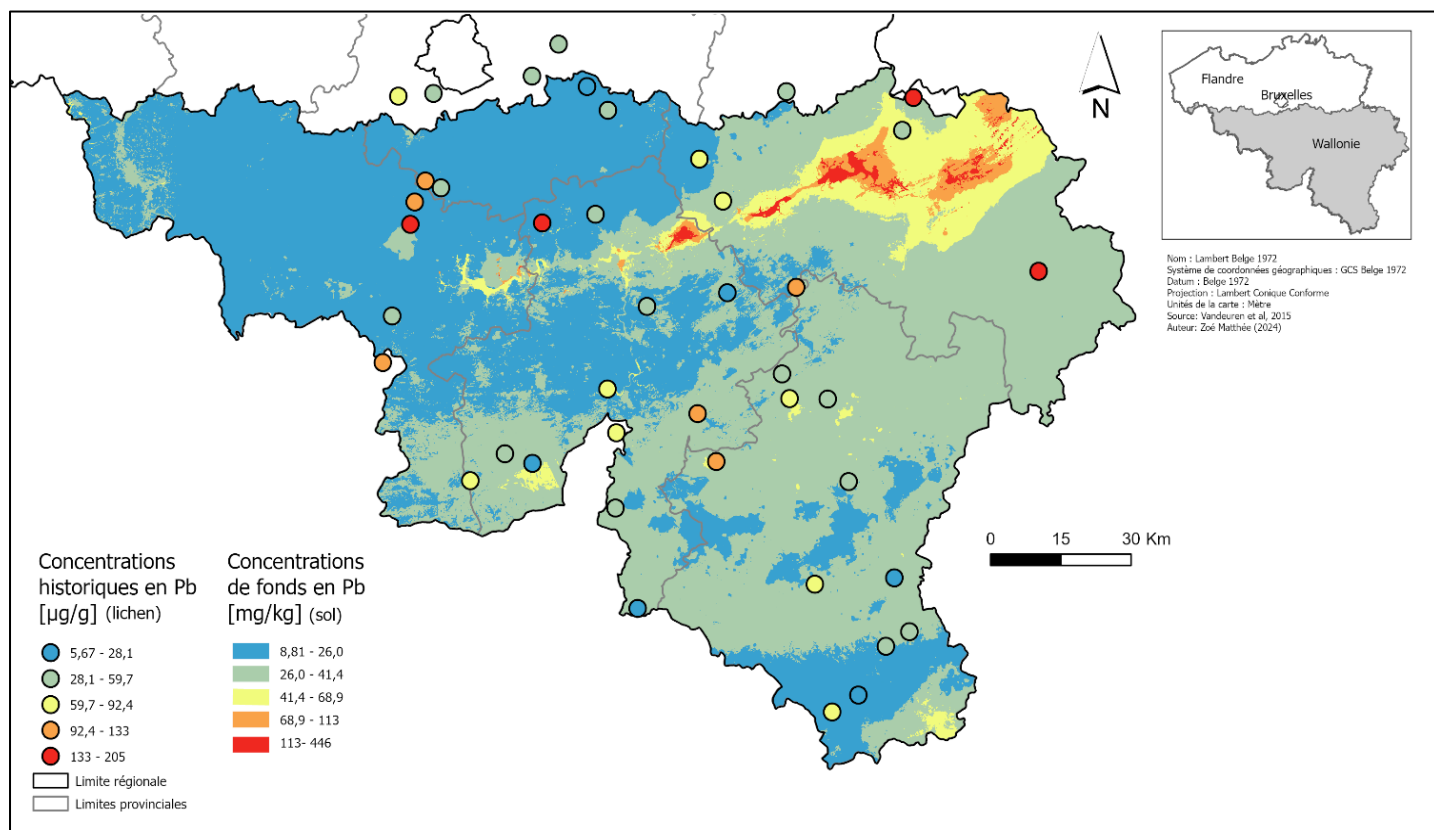


Figure 35: Comparaison des fonds pédogéochimiques en mg/kg avec les concentrations dans les herbiers de lichens en µg/g.

7. Conclusion et perspectives

Pour évaluer la pollution atmosphérique en ETM en Wallonie, ce mémoire utilise une approche de biosurveillance basée sur la bioaccumulation par les lichens. Les objectifs de cette étude étaient : (1) d'évaluer les niveaux actuels de pollution atmosphérique en Wallonie ; et (2) d'analyser l'évolution temporelle des niveaux de contamination en comparant les données historiques et actuelles.

Au total, 42 spécimens de l'espèce *Xanthoria parietina* ont été prélevés dans les herbiers de l'ULiège et de l'UCLouvain. En se basant sur la description des lieux de récolte, des échantillons actuels de lichens ont été collectés sur les mêmes sites. Les concentrations des 14 ETM ont ensuite été mesurées à l'ICP-MS.

Les analyses révèlent qu'en Wallonie, certains ETM, notamment Sb, Cd et Zn, présentent des niveaux d'enrichissement préoccupants, nécessitant une attention particulière pour la gestion des risques de pollution. Particulièrement à Mariembourg, les niveaux de contamination pour la majorité des ETM étudiés sont fortement élevés, indiquant des expositions potentiellement dangereuses pour la population locale. L'ACP a montré que la contamination par les ETM est due à une combinaison de facteurs naturels et anthropiques. Parmi les sources anthropiques, le secteur routier se distingue par son influence sur les niveaux de contamination, tant à proximité du type de route, qu'à une plus grande échelle reflétant le niveau d'urbanisation.

Historiquement, la Wallonie a été fortement contaminée par les ETM en raison des activités anthropiques, notamment les anciennes activités sidérurgiques et métallurgiques. Les analyses ont révélé des niveaux de contamination fortement plus élevés dans le passé avec une réduction notable des FE pour la plupart des ETM au fil du temps, indiquant une amélioration de la pollution atmosphérique en ETM. L'ACP a notamment révélé des changements significatifs dans les sources de contamination entre les périodes historiques (1955-1986) et actuelles (2023-2024), probablement dus à des modifications des processus industriels et au renforcement des pratiques et des lois environnementales. Cependant, certains éléments (Sb, Cd et Zn) continuent de montrer des niveaux préoccupants de contamination actuelle, soulignant l'importance continue de la gestion et de la surveillance environnementales.

Aucune forte corrélation significative n'a été observée entre les niveaux de contamination par les ETM, les variables d'influence et le fond pédogéochimique. Cette observation pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité des sites d'étude et la diversité des conditions environnementales, qui influencent grandement la variation des niveaux de contamination.

Afin d'améliorer les résultats obtenus dans cette étude, il serait pertinent d'examiner des facteurs environnementaux et anthropiques supplémentaires, comme l'influence des espèces d'arbre et des zones agricoles environnantes. En raison de la diversité des sites d'études, il

serait pertinent de créer un modèle afin d'identifier les sources de contamination en intégrant à la fois le fond pédogéochimique et le contexte local. Cela permettrait de pondérer et de discriminer les facteurs d'influence afin d'identifier plus précisément les sources de pollution.

Références

- Abdul-Razzak, H. (2012). *Atmospheric Aerosols: Regional Characteristics - Chemistry and Physics*. BoD – Books on Demand.
- Agence Européenne de l'environnement. (2017). *Air quality in Europe—2017 report—European Environment Agency*. 80.
- Agence Européenne de l'environnement. (2022, November 4). *Air quality in Europe 2022—European Environment Agency* [Briefing]. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022>
- Agence Européenne de l'environnement. (2023a). *Europe's air quality status 2023—European Environment Agency* [Briefing]. <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023>
- Agence Européenne de l'environnement. (2023b). *La qualité de l'air en Europe s'améliore et la santé des citoyens en bénéficie—Agence européenne pour l'environnement*. <https://www.eea.europa.eu/fr/signaux/signaux-2023/articles/la-qualite-de-lair-en>
- Agence wallonne de l'Air et du Climat. (2023). Emission de métaux lourds. *Awac - Agence wallonne de l'air et du climat*. <https://awac.be/inventaires-demission/emission-de-metaux-lourds/>
- Agnan, Y. (2013). *Bioaccumulation et bioindication par les lichens de la pollution atmosphérique actuelle et passée en métaux et en azote en France: Sources, mécanismes et facteurs d'influence*.
- Agnan, Y., Séjalon-Delmas, N., Claustres, A., & Probst, A. (2015). Investigation of spatial and temporal metal atmospheric deposition in France through lichen and moss bioaccumulation over one century. *Science of The Total Environment*, 529, 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.083>
- Aneja, V. P., Businger, S., Li, Z., Claiborn, C. S., & Murthy, A. (1991). Ozone climatology at high elevations in the southern Appalachians. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D1), 1007–1021. <https://doi.org/10.1029/90JD02022>
- Autorité de Contrôle des Nuisances Aéroportuaires. (2021). *Qualité de l'air, climat*. ACNUSA. <https://www.acnusa.fr/qualite-de-lair-climat-77>
- AwAC - ISSeP. (2021). *Réseaux de surveillance de la Qualité de l'Air—Rapport 2021*. 284.
- Badamasi, H. (2017). Biomonitoring of Air Pollution Using Plants. *MAYFEB Journal of Environmental Science*, 2. <https://mayfeb.com/index.php/ENV/article/view/142>
- Badassan, T. (2021). *Evaluation de la contamination des éléments traces dans les eaux et sédiments de la lagune de Lomé et bioaccumulation chez deux espèces de poisson* [Phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT ; Université de Lomé (Togo)]. <https://theses.hal.science/tel-04170656>
- Baker, D. A. (1983). CHAPTER 1—Uptake of Cations and their Transport within the Plant. In D. A. Robb & W. S. Pierpoint (Eds.), *Metals and Micronutrients* (pp. 3–19). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-589580-4.50007-9>

- Bargagli, R., Monaci, F., Borghini, F., Bravi, F., & Agnorelli, C. (2002). Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. *Environmental Pollution*, 116(2), 279–287. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00125-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00125-7)
- Bargagli, R., & Nimis, P. L. (2002). Guidelines for the Use of Epiphytic Lichens as Biomonitors of Atmospheric Deposition of Trace Elements. In P. L. Nimis, C. Scheidegger, & P. A. Wolseley (Eds.), *Monitoring with Lichens—Monitoring Lichens* (pp. 295–299). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0423-7_23
- Bell, M. L., Davis, D. L., & Fletcher, T. (2004). A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: The role of influenza and pollution. *Environmental Health Perspectives*, 112(1), 6–8.
- Benard, A., Meunier, L., & Defrenne, B. (2023, October 20). *Utilisation d une technique de biosurveillance pour évaluer les retombées de métaux lourds*. <https://docplayer.fr/11357057-Utilisation-d-une-technique-de-biosurveillance-pour-evaluer-les-retombees-de-metaux-lourds.html>
- Bergamaschi, L., Rizzio, E., Giaveri, G., Loppi, S., & Gallorini, M. (2007). Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environmental Pollution*, 148(2), 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.12.003>
- Bergamaschi, L., Rizzio, E., Valcuvia, M. G., Verza, G., Profumo, A., & Gallorini, M. (2002). Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens. *Environmental Pollution*, 120(1), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00138-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00138-0)
- Berrayah, M., M’hamed, M., Mohamed, A., Oumou, D., Sidibe, A., & Hadjar, M. (2016). Biosurveillance De La Qualite De L’air D’un Milieu Urbain Par Des Mousses Et Des Lichens. Cas De La Ville De Tlemcen (Algerie). *European Scientific Journal, ESJ*, 12, 151. <https://doi.org/10.19044/esj.2016.v12n9p151>
- Bouwman, A. F., Van Vuuren, D. P., Derwent, R. G., & Posch, M. (2002). A Global Analysis of Acidification and Eutrophication of Terrestrial Ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1), 349–382. <https://doi.org/10.1023/A:1021398008726>
- Brown, D. H., & Brown, R. M. (1991). Mineral Cycling and Lichens: The Physiological Basis. *The Lichenologist*, 23(3), 293–307. <https://doi.org/10.1017/S0024282991000440>
- Brunialti, G., & Frati, L. (2007). Biomonitoring of nine elements by the lichen *Xanthoria parietina* in Adriatic Italy: A retrospective study over a 7-year time span. *Science of The Total Environment*, 387(1–3), Article 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.033>
- Cal-Prieto, M. J., Carlosena, A., Andrade, J. M., Martínez, M. L., Muniategui, S., López-Mahía, P., & Prada, D. (2001). Antimony as a Tracer of the Anthropogenic Influence on Soils and Estuarine Sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 129(1), 333–348. <https://doi.org/10.1023/A:1010360518054>
- Cecconi, E., Fortuna, L., Benesperi, R., Bianchi, E., Brunialti, G., Contardo, T., Di Nuzzo, L., Frati, L., Monaci, F., Munzi, S., Nascimbene, J., Paoli, L., Ravera, S., Vannini, A., Giordani, P.,

- Loppi, S., & Tretiach, M. (2019). New Interpretative Scales for Lichen Bioaccumulation Data: The Italian Proposal. *Atmosphere*, 10(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/atmos10030136>
- Chen, Y., Hu, Z., Bai, H., & Shen, W. (2022). Variation in Road Dust Heavy Metal Concentration, Pollution, and Health Risk with Distance from the Factories in a City–Industry Integration Area, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(21), 14562. <https://doi.org/10.3390/ijerph192114562>
- Chojnacka, K., & Mikulewicz, M. (2014). *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123864543010393>
- Cohen, D. D., Stelcer, E., Garton, D., & Crawford, J. (2011). Fine particle characterisation, source apportionment and long-range dust transport into the Sydney Basin: A long term study between 1998 and 2009. *Atmospheric Pollution Research*, 2(2), 182–189. <https://doi.org/10.5094/APR.2011.023>
- Commission européenne. (2022). *Rapport de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions. Troisième édition du rapport «Perspectives en matière d'air pur»*.
- Conseil d'État. (2017, July 12). *Pollution de l'air*. Conseil d'État. <https://www.conseil-etat.fr/actualites/pollution-de-l-air>
- Conti, M. E., & Cecchetti, G. (2001). Biological monitoring: Lichens as bioindicators of air pollution assessment Ð a review. *Environmental Pollution*.
- Conti, M. E., Iacobucci, M., Cucina, D., & Mecozzi, M. (2007). Multivariate statistical methods applied to biomonitoring studies. *International Journal of Environment and Pollution - INT J ENVIRON POLLUTION*, 29. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2007.012809>
- Costa, C. J., Marques, A. P., Freitas, M. C., Reis, M. A., & Oliveira, O. R. (2002). A comparative study for results obtained using biomonitors and PM10 collectors in Sado Estuary. *Environmental Pollution*, 120(1), 97–106. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00132-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00132-X)
- Cuniasse, B., & Glass, T. (2020). *Métaux lourds. Émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques en France* (Rapport Secten édition 2020; pp. 167–208).
- Cuny, D. (2012). La biosurveillance végétale et fongique de la pollution atmosphérique: Concepts et applications. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 70(4), 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2012.05.003>
- Cuny, D., Davranche, L., Thomas, P., Kempa, M., & Van Haluwyn, C. (2004). Spatial and Temporal Variations of Trace Element Contents in Xanthoria Parietina Thalli Collected in a Highly Industrialized Area in Northern France as an Element for a Future Epidemiological Study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49(1), 391–401. <https://doi.org/10.1007/s10874-004-1254-3>
- Daillant, O. (2003). *LICHENS ET ACCUMULATION DES METAUX LOURDS*.
- Dassargues, A., Delvaux, P., Lecomte, A., Libert, J. Y., Meersmans, F., Pierret, G., Remy, M., Tack, C., & Thiry, J. P. (2020). *POLLUSOL 2—Investigations des zones de pollution*

- atmosphérique de proximité en Wallonie* (2015/1). <https://spaque.be/wp-content/uploads/2020/04/brochure-pollusol-2-20151112ld.pdf>
- de Bruin, M., & Hackenitz, E. (1986). Trace element concentrations in epiphytic lichens and bark substrate. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 11(2), 153–160. [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(86\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0143-148X(86)90041-8)
- de Paula, P. H. M., Mateus, V. L., Araripe, D. R., Duyck, C. B., Saint’Pierre, T. D., & Gioda, A. (2015). Biomonitoring of metals for air pollution assessment using a hemiepiphyte herb (*Struthanthus flexicaulis*). *Chemosphere*, 138, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.060>
- Demková, L., Oboňa, J., Árvay, J., Michalková, J., & Lošák, T. (2019). Biomonitoring Road Dust Pollution Along Streets with Various Traffic Densities. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(5), 3687–3696. <https://doi.org/10.15244/pjoes/97354>
- Doğrul Demiray, A., Yolcubal, I., Akyol, N. H., & Çobanoğlu, G. (2012). Biomonitoring of airborne metals using the Lichen *Xanthoria parietina* in Kocaeli Province, Turkey. *Ecological Indicators*, 18, 632–643. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.01.024>
- Droeven, E., Feltz, C., & Kummert, M. (2004). *Les territoires paysagers de Wallonie – La Conférence Permanente du Développement Territorial*. <https://cpdt.wallonie.be/publications/les-territoires-paysagers-de-wallonie/>
- Dron, J., Ratier, A., Austruy, A., Revenko, G., Chaspoul, F., & Wafo, E. (2021). Effects of meteorological conditions and topography on the bioaccumulation of PAHs and metal elements by native lichen (*Xanthoria parietina*). *Journal of Environmental Sciences*, 109, 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.045>
- Duong, T. T. T., & Lee, B.-K. (2011). Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.010>
- Elichegaray, C., Bouallala, S., Maitre, A., & Ba, M. (2010). État et évolution de la pollution atmosphérique. *Revue Française d’Allergologie*, 50(4), 381–393. <https://doi.org/10.1016/j.reval.2009.08.003>
- EMEP. (2022). *Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components*.
- Ernst, E. (2002). Heavy metals in traditional Indian remedies. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 57(12), 891–896. <https://doi.org/10.1007/s00228-001-0400-y>
- European Environment Agency. (2023, November 21). *Exposure of Europe’s ecosystems to ozone*. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/exposure-of-europes-ecosystems-to-ozone>
- Fierens, F., Vanpoucke, C., Trimpeneers, E., Dumoulin, R., Maetz, P., Hutsemékers, V., & Degraeve, C. (2023). *Rapport annuel 2022 de la qualité de l’air en Belgique*.
- Flament, P., Bertho, M.-L., Deboudt, K., Véron, A., & Puskaric, E. (2002). European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: A source apportionment based upon 206Pb/207Pb ratios. *Science of The Total Environment*, 296(1), 35–57. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00021-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00021-9)

- Galloway, J. N., Schlesinger, W. H., Levy, H., Michaels, A., & Schnoor, J. L. (1995). Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(2), 235–252. <https://doi.org/10.1029/95GB00158>
- Garrec, J.-P. (2007). *Biosurveillance végétale de la pollution de l'air et de l'eau*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Garty, J. (2001). Biomonitoring Atmospheric Heavy Metals with Lichens: Theory and Application. *Critical Reviews in Plant Sciences - CRIT REV PLANT SCI*, 20, 309–371. [https://doi.org/10.1016/S0735-2689\(01\)80040-X](https://doi.org/10.1016/S0735-2689(01)80040-X)
- Garty, J. (2015). Lichens and Particulate Matter: Inter-relations and Biomonitoring with Lichens. *Recent Advances in Lichenology: Modern Methods and Approaches in Biomonitoring and Bioprospection, Volume 1*, 47–86. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2181-4_3
- Gnandi, K., Tozo, K., Edorh, A. P., Abi, H., Agbeko, K., Amouzouvi, K., Baba, G., Tchangbedji, G., Killi, K., Bouchet, P., & Akpagana, K. (2008). Bioaccumulation de certains éléments métalliques dans les produits maraîchers cultivés sur les sols urbains le long de l'autoroute Lomé- Aného, Sud Togo. *Acta Botanica Gallica*, 155(3), 415–426. <https://doi.org/10.1080/12538078.2008.10516121>
- Gouzy, A., & Ducos, G. (2014). *La connaissance des éléments traces métalliques: Un défi pour la gestion de l'environnement*.
- Gür, F., & yaprak, G. (2011). Biomonitoring of metals in the vicinity of Soma coal-fired power plant in western Anatolia, Turkey using the epiphytic lichen, *Xanthoria parietina*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(13), 1503–1511. <https://doi.org/10.1080/10978526.2011.609075>
- Hjortenkrans, D. (2008). *Road traffic metals: Sources and emissions*. <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:hik:diva-666>
- IRM. (2020). *Normales climatiques à Uccle*. KMI. <https://www.meteo.be/fr/climat/climat-de-la-belgique/normales-climatiques-a-uccle/generalites>
- Iweps. (2023). Degré d'urbanisation ou de ruralité du territoire: La méthode internationale DEGURBA appliquée à la Wallonie. *Iweps*. <https://www.iweps.be/publication/degre-durbanisation-ou-de-ruralite-du-territoire-la-methode-internationale-degurba-appliquee-a-la-wallonie/>
- Karageorgis, A. P., Katsanevakis, S., & Kaberi, H. (2009). Use of Enrichment Factors for the Assessment of Heavy Metal Contamination in the Sediments of Koumoundourou Lake, Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 204(1), 243–258. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0041-9>
- Kennedy, P. (2002). *Kennedy PC, Gadd J, Moncrieff I 2002. Emission Factors for Contaminants Released by Motor Vehicles in New Zealand. Report prepared by Kingett Mitchell Ltd and Fuels & Energy Management Group Ltd for Ministry of Transport and Infrastructure Auckland, December 2002.*
- Kim, T. H., & Chae, C. U. (2016). Environmental Impact Analysis of Acidification and Eutrophication Due to Emissions from the Production of Concrete. *Sustainability*, 8(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/su8060578>

- Kirschbaum, U., & Wirth, V. (1997). *Les lichens bio-indicateurs—Les reconnaître—Évaluer la qualité de l'air* (Ulmer).
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34(4), 562–577. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005>
- Larssen, T., Lydersen, E., Tang, D., He, Y., Gao, J., Liu, H., Duan, L., Seip, H. M., Vogt, R. D., Mulder, J., Shao, M., Wang, Y., Shang, H., Zhang, X., Solberg, S., Aas, W., Okland, T., Eilertsen, O., Angell, V., ... Luo, J. (2006). Acid Rain in China. *Environmental Science & Technology*, 40(2), 418–425. <https://doi.org/10.1021/es0626133>
- Lee Jr., R. E., & von Lehmden, D. J. (1973). Trace Metal Pollution in the Environment. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 23(10), 853–857. <https://doi.org/10.1080/00022470.1973.10469854>
- Lin, Y.-C., Tsai, C.-J., Wu, Y.-C., Zhang, R., Chi, K.-H., Huang, Y.-T., Lin, S.-H., & Hsu, S.-C. (2014). *Characteristics of trace metals in traffic-derived particles in Hsuehshan Tunnel, Taiwan: Size distribution, fingerprinting metal ratio, and emission factor*. <https://doi.org/10.5194/acpd-14-13963-2014>
- Loppi, S., Nelli, L., Ancora, S., & Bargagli, R. (1997). *PASSIVE MONITORING OF TRACE ELEMENTS BY MEANS OF TREE LEAVES, EPIPHYTIC LICHENS AND BARK SUBSTRATE*.
- Mégie, G. (2001). *L'ozone atmosphérique et son évolution*. <https://annales.org/re/2001/re04-2001/megie31-42.pdf>
- Menet, M.-C. (2011). Principes de la spectrométrie de masse. *Revue Francophone Des Laboratoires*, 2011(437), 41–53. [https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(11\)71211-4](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(11)71211-4)
- Meteoblue. (2024, May 29). *Météo Wallonie*. meteoblue. https://www.meteoblue.com/fr/meteo/semaine/bruxelles_belgique_2800866
- Ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires. (2023, October 13). *Les polluants de l'air: Situation, impacts et encadrement*. Ministère de la Transition Écologique et de la Cohésion des Territoires. <https://www.ecologie.gouv.fr/pollution-lair-origines-situation-et-impacts>
- Ministre de la transition énergétique, C. général au développement. (2023). *Panorama mondial des émissions de GES*. Chiffres clés du climat 2023. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-2023/5-panorama-mondial-des-emissions-de.php>
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. B., Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science*, 34(3), 101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>
- Nadal, M., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2004). Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *Science of The Total Environment*, 321(1), 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.08.029>
- Nash III., T. H. (1996). *Lichen Biology*. Cambridge University Press.

- Nilsson, J. (1988). Critical Loads for Sulphur and Nitrogen. In P. Mathy (Ed.), *Air Pollution and Ecosystems* (pp. 85–91). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4003-1_11
- Nimis, P. L., Ciccarelli, A., Barbagli, R., Lazzarin, G., Benedet, A., Castello, M., Gasparo, D., & Tretiach, M. (1989). *Les lichens en tant que bioindicateurs de pollution atmosphérique dans la région de Schio-Thiene-Breganze* (VI). <https://www.semanticscholar.org/paper/l-licheni-come-bioindicatori-di-inquinamento-di-Nimis-Ciccarelli/d0e097cce7528e9eb3e7e7c32db70999f66dd470>
- Nriagu, J. O. (1989a). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), Article 6210. <https://doi.org/10.1038/338047a0>
- Nriagu, J. O. (1989b). Natural Versus Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere. In J. M. Pacyna & B. Ottar (Eds.), *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals* (pp. 3–13). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2315-7_1
- Nylander, M. W. (1866). Les Lichens Du Jardin Du Luxembourg. *Bulletin de la Société Botanique de France*, 13(7), 364–371. <https://doi.org/10.1080/00378941.1866.10827433>
- Olowoyo, J. O. (2015). Trace Metals in Soil and Plants around a Cement Factory in Pretoria, South Africa. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24, 2087–2093. <https://doi.org/10.15244/pjoes/43497>
- Omar, Y., & Maatoug, M. (2015). *Bioaccumulation de quelques métaux lourds (Pb, Zn et Cu) d'origine routière au moyen d'une mousse (Bryum argenteum. Hedw) dans la ville de Tiaret (Algérie): Classes de pollution et cartographie* [Thesis]. <http://rdoc.univ-sba.dz:8080/jspui/handle/123456789/1003>
- Organisation mondiale de la Santé. (2021). *Les nouvelles lignes directrices mondiales de l'OMS sur la qualité de l'air visent à éviter des millions de décès dus à la pollution atmosphérique*. <https://www.who.int/fr/news/item/22-09-2021-new-who-global-air-quality-guidelines-aim-to-save-millions-of-lives-from-air-pollution>
- Organisation mondiale de la Santé. (2022). *Qualité de l'air ambiant et santé*. [https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4), 269–298. <https://doi.org/10.1139/a01-012>
- Pant, P., Shi, Z., Pope, F. D., & Harrison, R. M. (2017). Characterization of Traffic-Related Particulate Matter Emissions in a Road Tunnel in Birmingham, UK: Trace Metals and Organic Molecular Markers. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(1), 117–130. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.01.0040>
- Pénard-Morand, C., & Annesi-Maesano, I. (2004). Air pollution: From sources of emissions to health effects. *Breathe*, 1(2), 108–119. <https://doi.org/10.1183/18106838.0102.108>

- Peters, A., Defechereux, O., & Aussem, R. (2010). *L'histoire industrielle au service de l'assainissement des sites et sols pollués*. Premières Rencontres d'Histoire de l'Environnement en Belgique. <https://orbi.uliege.be/handle/2268/69974>
- Petit, P. (2000). La pollution atmosphérique. *DGPSS*, 34.
- Poupon, J. (2021). Spectrométrie de masse en plasma induit: Principe, appareillage et intérêt en biologie clinique. *Revue Francophone Des Laboratoires*, 2021(533), 55–63. [https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(21\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(21)00171-4)
- Pourret, O. (2018). On the Necessity of Banning the Term “Heavy Metal” from the Scientific Literature. *Sustainability*, 10, 2879. <https://doi.org/10.3390/su10082879>
- Prussia, C. M., & Killingbeck, K. T. (1991). Concentrations of Ten Elements in Two Common Foliose Lichens: Leachability, Seasonality, and the Influence of Rock and Tree Bark Substrates. *The Bryologist*, 94(2), 135–142. <https://doi.org/10.2307/3243688>
- Rabinowit, J., & Greppin, H. (1997). Effets de la pollution de l'air. *Médecine & Hygiène*, 55(2158), 717–722.
- Reimann, C., & de Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of The Total Environment*, 337(1), 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>
- Resongles, E., Dietze, V., Green, D. C., Harrison, R. M., Ochoa-Gonzalez, R., Tremper, A. H., & Weiss, D. J. (2021). Strong evidence for the continued contribution of lead deposited during the 20th century to the atmospheric environment in London of today. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(26), e2102791118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2102791118>
- Richardson, D. H. S., & Nieboer, E. (1981). Lichens and pollution monitoring. *Endeavour*, 5(3), 127–133. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(81\)90045-4](https://doi.org/10.1016/0160-9327(81)90045-4)
- Rizzio, E., Bergamaschi, L., Valcuvia, M. G., Profumo, A., & Gallorini, M. (2001). Trace elements determination in lichens and in the airborne particular matter for the evaluation of the atmospheric pollution in a region of northern Italy. *Environment International*, 26(7–8), 543–549. [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(01\)00037-x](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(01)00037-x)
- Shine, K. P. (2000). Radiative Forcing of Climate Change. *Space Science Reviews*, 94(1), 363–373. <https://doi.org/10.1023/A:1026752230256>
- Simonetti, A., Gariépy, C., & Carignan, J. (2003). Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 37(20), 2853–2865. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00210-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00210-3)
- Singh, A., & Agrawal, M. (2008). *Acid rain and its ecological consequences*.
- Sloof, J. E. (1993). *ENVIRONMENTAL LICHENOLOGY: BIOMONITORING TRACE-ELEMENT AIR POLLUTION* [Technische Universiteit Delft]. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/028/27028519.pdf?r=1

- Smith, V. H., Tilman, G. D., & Nekola, J. C. (1999). Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100(1), 179–196. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00091-3)
- Sonwani, S., & Saxena, P. (2016). *Identifying the Sources of Primary Air Pollutants and their Impact on Environmental Health: A Review*. 6(2).
- SPW. (2000). *Air 2000*.
- SPW. (2018a). *Principaux types de sols—État de l’environnement wallon*. Etat de l’environnement wallon. http://etat.environnement.wallonie.be/cms/render/live/fr_BE/sites/eew/contents/indicatorsheets/PHYS4.html
- SPW. (2018b). *Relief*. Etat de l’environnement wallon. http://etat.environnement.wallonie.be/cms/render/live/fr_BE/sites/eew/contents/indicatorsheets/PHYS3.html
- SPW. (2021, October 20). *Sites industriels à risque et à fort potentiel de pollution—État de l’environnement wallon*. Etat de l’environnement wallon. http://etat.environnement.wallonie.be/cms/render/live/fr_BE/sites/eew/contents/indicatorsheets/INDUS6.html
- SPW. (2022). *Ensembles paysagers—État de l’environnement wallon*. Etat de l’environnement wallon. http://etat.environnement.wallonie.be/cms/render/live/fr_BE/sites/eew/contents/indicatorsheets/PHYS7.html
- SPW. (2023). *Émissions atmosphériques de l’industrie—État de l’environnement wallon*. Etat de l’environnement wallon. http://etat.environnement.wallonie.be/cms/render/live/fr_BE/sites/eew/contents/indicatorsheets/INDUS2.html
- St. Clair, S. B., St. Clair, L. L., Weber, D. J., Mangelson, N. F., & Eggett, D. L. (2002). Element Accumulation Patterns in Foliose and Fruticose Lichens from Rock and Bark Substrates in Arizona. *The Bryologist*, 105(3), 415–421.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., & Andréasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—Results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36(30), 4735–4744. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00561-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7)
- Sujetovienė, G. (2015). *Monitoring Lichen as Indicators of Atmospheric Quality* (D. K. Upreti, P. K. Divakar, V. Shukla, & R. Bajpai, Eds.; pp. 87–118). Springer India. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2181-4_4
- Tiévant, P. (2001). *Guide des lichens—350 espèces d’Europe* (Philippe Brunet). Delachaux et Niestlé.
- Timothy, N., & Tagui Williams, E. (2019). Environmental Pollution by Heavy Metal: An Overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, 3(2), 72. <https://doi.org/10.11648/j.ijec.20190302.14>
- Turner, S. (2018). Air Pollution. In S. L. López Varela (Ed.), *The Encyclopedia of Archaeological Sciences* (1st ed., pp. 1–4). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0010>

- Van Haluwyn, C., & Lerond, Mi. (1993). *Guide des lichens* (Lechevalier).
- Vandeuren, A., Pereira, B., & Sonnet, P. (2015). *Mapping background concentrations in soils of Wallonia*. Day of the Young Soil Scientist. <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:163344>
- Varrica, D., Lo Medico, F., & Alaimo, M. G. (2022). Air Quality Assessment by the Determination of Trace Elements in Lichens (*Xanthoria calcicola*) in an Industrial Area (Sicily, Italy). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(15), Article 15. <https://doi.org/10.3390/ijerph19159746>
- Vaslin-Reimann, S. (2019). Présentation générale de la pollution de l'air. *Annales des Mines - Responsabilité et environnement*, 96(4), 5–8. <https://doi.org/10.3917/re1.096.0005>
- Veschambre, S. (2006). *Characterisation and quantification of trace metal elements in atmospheric deposition and particularities in the Aspe valley (Pyrenees): Implementation of road traffic air quality indicators; Caracterisation et quantification des elements traces metalliques dans les depots et les particules atmospheriques de la vallee d'Aspe (Pyrenees): Mise en place d'indicateurs de la qualite de l'air lies au trafic routier*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20877892>
- Viard, B., Pihan, F., Promeyrat, S., & Pihan, J.-C. (2004). Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: Bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails. *Chemosphere*, 55(10), 1349–1359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.003>
- Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Schlesinger, W. H., & Tilman, D. G. (1997). Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Sources and Consequences. *Ecological Applications*, 7(3), 737–750. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0737:HAOTGN\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1997)007[0737:HAOTGN]2.0.CO;2)
- Vitousek, P. M., Mooney, H. A., Lubchenco, J., & Melillo, J. M. (1997). Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science*, 277(5325), 494–499. <https://doi.org/10.1126/science.277.5325.494>
- Watson, A. Y., Bates, R. R., & Kennedy, D. (1988). Atmospheric Transport and Dispersion of Air Pollutants Associated with Vehicular Emissions. In *Air Pollution, the Automobile, and Public Health*. National Academies Press (US). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK218142/>
- Wong, C. S. C., Li, X., & Thornton, I. (2006). Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution*, 142(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.004>
- Zannetti, P. (1990). Dry and Wet Deposition. In P. Zannetti (Ed.), *Air Pollution Modeling: Theories, Computational Methods and Available Software* (pp. 249–262). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4465-1_10
- Zhang, F., Yan, X., Zeng, C., Zhang, M., Shrestha, S., Devkota, L. P., & Yao, T. (2012). Influence of Traffic Activity on Heavy Metal Concentrations of Roadside Farmland Soil in Mountainous Areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/ijerph9051715>

Annexes

Annexe 1 : Données météorologiques pour chaque site d'étude

Tableau 7: Températures maximales et minimales moyennes dans l'ensemble des sites d'études,

Site	Longitude	Latitude	T _{min} moyenne [°C]	T _{max} moy [°C]
Waimes	50,42054	6,12053	-2,4	21,0
Fauvillers	49,853216	5,670351	-2,3	22,4
Habay-la-Neuve	49,72531	5,64199	-2	22,9
Neufchâteau	49,84406	5,43485	-2	22,1
Amberloup	50,034546	5,539434	-2	21,6
Heinstert	49,751664	5,712455	-1,8	23,2
Meix-devant-Virton	49,60426	5,48014	-1,6	23,8
Huombois	49,63535	5,55896	-1,4	23,7
Neupont Halma	50,075016	5,145518	-1,2	23,4
Gedinne	49,989968	4,843285	-1,2	22,1
Charneux	50,1916313	5,366017	-1,1	22,4
Ciergnon	50,165696	5,090563	-1	24,0
Sugny	49,8026239	4,9081009	-1	22,9
Racelle	50,189815	5,480316	-1	22,8
Hastière	50,212443	4,822609	-0,6	23,6
Marche en Famenne	50,237533	5,344547	-0,6	23,1
Viroin	50,074032	4,597511	-0,6	22,8
Maillen	50,36638	4,942687	-0,5	22,9
Couvin	50,0421269	4,411408	-0,5	22,7
Mariembourg	50,092643	4,515185	-0,5	22,7
Flostoy	50,3907375	5,1834833	-0,4	22,5
Ocquier	50,39901	5,390777	-0,3	22,7
Fourons	50,750183	5,753296	0,1	23,6
Saint-Denis	50,538998	4,788969	0,2	23,4
Moha	50,5619109	5,174069	0,3	23,7
Bersillies	50,26251	4,15038	0,3	23,3
Merbes Ste-Marie	50,34985	4,17758	0,3	23,2
Moxhe	50,64058	5,10405	0,4	23,5
Tongrinne	50,52331	4,62895	0,4	23,4
Familleureux	50,521334	4,231912	0,5	23,5
Feluy	50,562704	4,24411	0,5	23,5
Bornival	50,602385	4,27725	0,5	23,4
Nivelles	50,589886	4,323358	0,5	23,4
Breedhout	50,760719	4,194091	0,6	24,0
Blégny	50,688954	5,718347	0,6	23,5
Huldenberg	50,798179	4,598821	0,7	24,2
Heks	50,76498	5,36953	0,7	24,1
Lathuy	50,733526	4,828244	0,7	23,9
Beersel	50,766448	4,30095	0,7	23,8
Beauvechain	50,778123	4,765556	0,8	23,9
Leuven	50,858011	4,679956	1	24,4
Givet	50,130751	4,847741	5	14,9

Annexe 2 : Données des herbiers de l'espèce *Xanthoria parietina* de Uclouvain et Uliège

Tableau 8: Description des herbiers de *Xanthoria parietina* sélectionnés pour l'étude,

Collecteur	Université	Stockage	Date	Etiquette
Sérusiaux Emmanuel	ULiège	Sachet plastique	1972-09-22	Bord de la route Dinant-Givet
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1959-05-31	Ste-Merci-s-Semois, Huombois, Tronc au bord de la route, en face des carrières,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1962-03-31	Mariembourg, Branches de Quercus au bord de la route vers les Geronsarts, Groupe, nitr à X, parietina
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1962-09-05	Charneux (comm, de Harsin), Tronc de Fraxinus, au bord de la route Marche-Arlon (zone déboisée)
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1962-09-08	Croix-Rouge, Route de Virton, près du chemin de Meix-dev, -Virton (comm, de Virton), Tronc de <i>Fraxinus</i> au bord de la route (atmosphère forêt)
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1960-10-06	Flostoy, Belvédère, sur peuplier du Canada, en lisière d'un petit massif boisé
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1955-12-30	Ste-Merci-s-Semois, Huombois, Tronc au bord de la route, en face des carrières,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1963-03-14	Bombaye, Tronc de feuillu au bord de la route de Berneau
Schumacker R,	ULiège	Enveloppe papier	1964-08-02	Habay La Veille - Gare - Vieux marronnier au bord de la route vers le village
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1963-03-19	Aux confins des communes de Villers-Le-Peuplier, Avennes, et Lens-St-Reny, Bas de tronc de Quercus, Route Moxhe-Waremme
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1963-03-10	Tongrinne, Bas tronc de Salix au bord de la route Namur-Nivelles entre Sombreffe et Bothey
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1963-03-08	Entre Heks ett Broekom, Tronc isolé de Populus, au bord du chemin,
Margot J,	ULiège	Sachet plastique	1962-02-01	Heverlee, Tronc de feuillu
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1966-02-08	Amberloup, Bord de la grand-route entre le village et Sprimont, Tronc d' <i>Acer pseudoplatanus</i>
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1966-07-01	Willerzie, Base tronc de <i>Fraxinus</i> , bord de route à la sortie du villag vers le pont collin,
Mathot J,	ULiège	Sachet plastique	1963-05-17	Nivelles, PArC de la Dodaine, sur peuplier
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-09-12	Bersillies-l'Abbaye, Tronc de peuplier du Canada à la sortie N du village,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-09-05	Bornival, Tronc de Peuplier du Canada dans une pâture, Groupe nitrophile à Physcia et Xanthoria
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-09-05	Manage, au N du canal du centre près limite comm, de Familleureux, Tronc de peuplier du Canada, bord pâture, le long d'un ruisselet,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1959-03-04	Marches-en-Famenne, Au NW de la ville, Troncs de feuillus au bord d'une route,

Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-09-05	Feluy, Baublain, base tronc de <i>Fraxinus</i> en têtard au bord d'une pâture,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1960-04-17	Ciergnon, Bord de la route rejoignant de N 48, Sur <i>Acer pseudoplatanus</i>
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1965-09-30	Sugny, Tronc d' <i>Acer pseudoplatanus</i> au bord de la route de Gedinne à la lisière S du bois de Mohimont
Adam Cl,	ULiège	Sachet plastique	1963-04-01	Fromelennes (dép, Ardennes, France) Tronc d' <i>Ulmus</i> au bord de la grand-route
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-09-06	Merbes Ste-Marie, Tronc d' <i>Acer pseudoplatanus</i> au bord de la route Binche-Beaumont
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1960-04-19	Maillen, En bordure de la route d'Yvoy, Sur <i>Sambucus nigra</i> , baie ombragée,
De Sloover J,	UCLouvain	Enveloppe papier	1986-12-14	Longue route-St Remy après chemin de fer, sur tronc de <i>Fraxinus</i>
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-05-02	Racelles (comm, de Hodister), Base tronc de chêne d'Amerique au bord de la route Marche-La Roche,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1959-05-17	Meux, Lieu-dit Bawtia, Sur les grosses branches d'un vieux pommier nain, dans un ancien poulailler
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-05-31	Bodange (comm, de Fauvillers), Sur gros tronc de peuplier du Canada au bord de la Sûre, derrière l'hôtel du Martin
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-04-06	Entre Huldenberg et Loonbeek, Tronc de peuplier au bord de l'Isje
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-07-12	Heinstert (comm, Nobressart), Tronc de <i>Fraxinus</i> au bord de la grande route,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-04-04	Beersel, Au bas d'un gros tronc de peuplier au bord de l'étang du château féodal,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1963-03-16	Dourbes, Vieux tronc de <i>Populus</i> , au bord du viroin, rive gauche, entre le village et la limite comm, d'Olley, Exp, +- SW, entre 2 et 3 m de haut,
Lambert Mucien	ULiège	Enveloppe papier	1970-11-20	Neufchâteau, <i>Acer</i>
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-02-02	Gonrieux (entre Gonrieux et Dailly), Tronc d' <i>Ulmus</i> au bord de la route Couvin-Chimay,
Schumacker R,	ULiège	Enveloppe papier	1971-01-31	Belgique, Prov. Liège, Ocquier, Sur <i>Ulmus</i> , au bord de la route vers la gare
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-04-06	Lathuy, Entre le village et la route Jodoigne-Pietrebois, Tronc de peuplier au bord d'une pâture,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1963-11-16	Moha, Tronc de peuplier isolé, prairie rive droite de la Mehaigne près de la limite comm, de Huccorgne,
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-04-06	Beauvechain, Verger inclus dans un petit bois, bord route de la Bruyère, Tronc de pommier
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1962-11-03	Waimes, Base d'un tronc de <i>Fraxinus</i> au bord de la route de Malmédy
Lambinon Jacques	ULiège	Sachet plastique	1964-04-04	Breedhout (Halle), Pâturage fraîche à la tête du Bonen Beek, Tronc de peuplier
Sérusiaux Emmanuel	ULiège	Enveloppe papier	1972-12-09	Leix-dit : Bord de la route Dinnant - Giver/r, gauche, Sur <i>Salix fragilis</i>

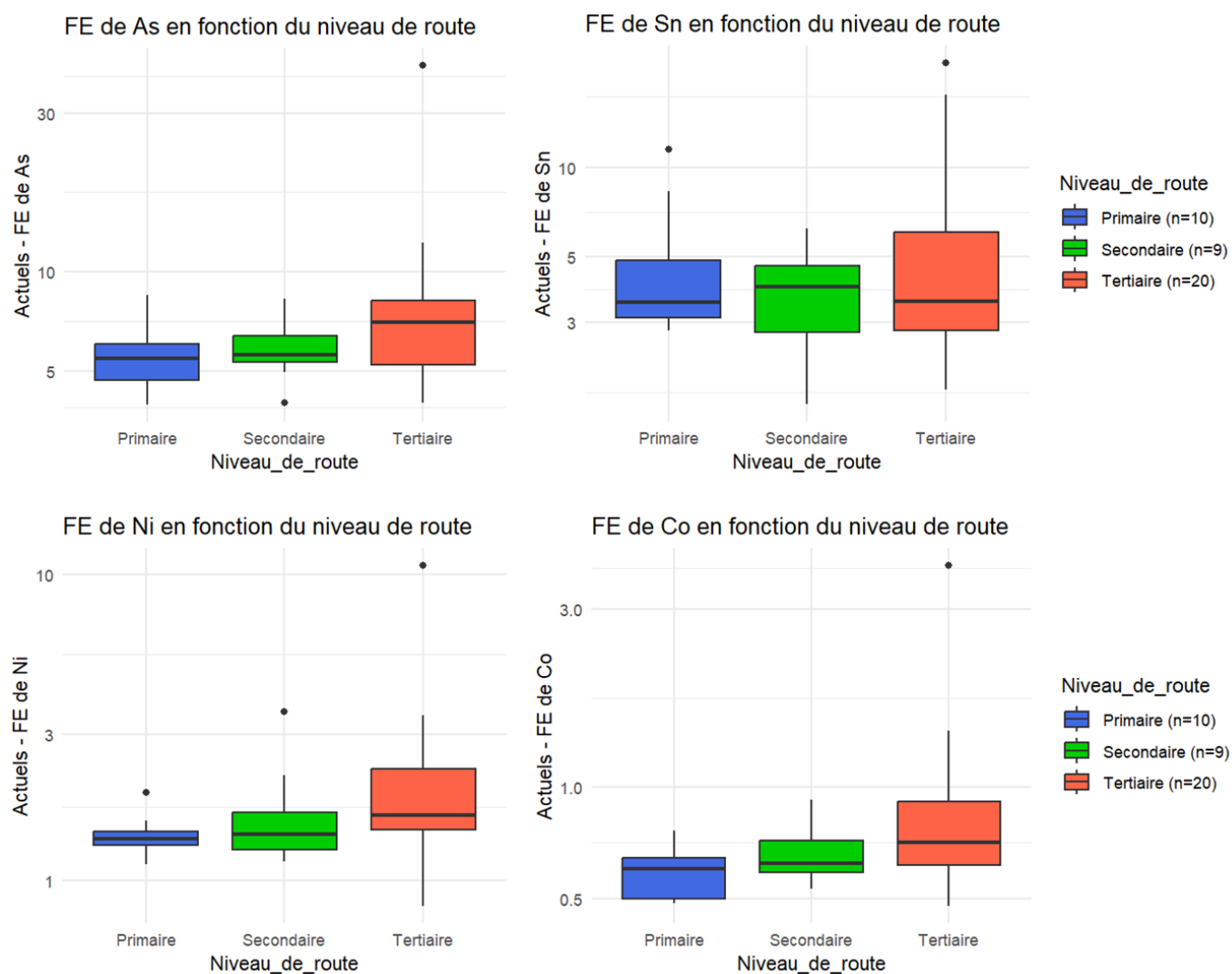
Annexe 3 : Variables d'influence sur les niveaux de contamination en ETM par site d'étude

Tableau 9: Variables d'influences analysées sur les niveaux de pollution en ETM.

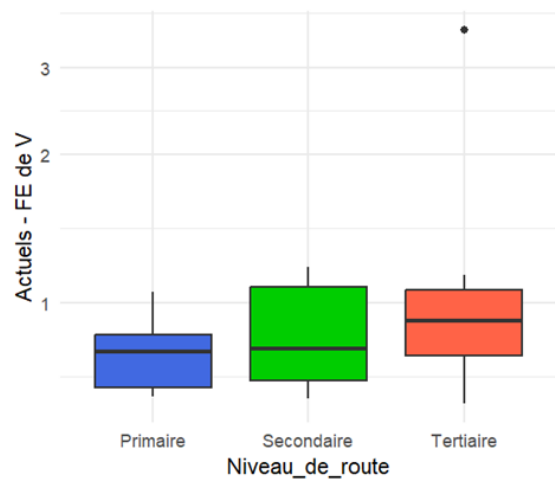
Site d'étude	Surface artificialisée (%)	Trafic routier	Distance à la route (m)	Distance au centre urbain (Km)	Distance à l'industrie la plus proche (Km)	Distance à une commune densément industrialisée	Degurba	Niveau de route
Amberloup	6,50	1	7,35	12,1	9,54	55,9	Rural	Secondaire
Beauvechain	9,23	1	1,71	8,56	1,17	7,36	Urbain suburbain	Tertiaire
Beersel	/	3	6,18	7,10	0,89	0,00	Urbain suburbain	Tertiaire
Bersillies	7,92	1	5,27	4,86	5,95	21,0	Rural	Résidentiel
Bornival	6,95	3	3,43	1,72	4,83	0,74	Rural	Tertiaire
Breedhout	/	3	1,59	6,36	1,75	4,49	Rural	Tertiaire
Charneux	6,83	2	14,1	3,74	3,54	38,1	Rural	Secondaire
Ciergnon	5,62	2	1,68	8,53	2,29	38,3	Rural	Résidentiel
Couvin	3,13	2	11,4	6,10	6,08	34,6	Rural	Primaire
Familleureux	13,0	3	0,58	1,59	0,58	0,00	Rural	Tertiaire
Fauvillers	6,85	1	0,29	16,0	9,94	77,4	Rural	Chemin
Feluy	8,46	3	11,4	4,71	1,99	0,00	Rural	Tertiaire
Flostoy	3,78	1	3,00	10,9	5,72	13,4	Rural	Tertiaire
Fourons	/	1	89,9	3,54	1,10	2,23	Rural	Chemin
Gedinne	6,06	1	5,83	29,3	10,1	46,32	Rural	Secondaire
Givet	/	1	/	14,0	7,80	32,6	Rural	/
Habay-la-Neuve	21,5	2	6,69	11,9	2,78	91,0	Rural	Primaire
Hastièrre	15,9	1	0,22	7,32	2,62	24,3	Rural	Primaire
Heinstert	3,30	1	1,76	9,03	7,93	89,1	Rural	Primaire
Heks	/	2	4,70	9,60	4,56	11,2	Rural	Tertiaire
Huldenberg	/	3	9,27	7,33	2,00	5,48	Rural	Secondaire
Huombois	5,76	1	2,48	8,01	8,92	100	Rural	Résidentiel
Lathuy	7,84	2	3,15	2,04	3,66	8,30	Rural	Tertiaire
Leuven	/	2	0,54	14,7	0,86	0,00	Urbain suburbain	Résidentiel
Maillen	2,63	2	7,63	8,59	5,71	21,4	Rural	Chemin
Marche en Famenne	31,7	2	6,58	0,47	0,97	33,0	Rural	Primaire

Mariembourg	24,8	2	7,65	14,3	1,99	29,4	Rural	Résidentiel
Meix-devant-Virton	10,7	1	2,64	5,20	6,29	103	Rural	Résidentiel
Merbes Ste-Marie	6,22	1	10,8	5,62	7,55	14,1	Rural	Primaire
Moha	9,37	2	39,5	4,23	0,64	0,00	Rural	Chemin
Moxhe	3,20	1	4,12	2,83	0,95	3,18	Rural	Primaire
Neufchâteau	21,4	2	4,40	12,0	3,48	76,5	Rural	Primaire
Neupont Halma	11,0	1	5,71	10,1	2,39	48,2	Rural	Secondaire
Nivelles	37,0	3	0,22	0,31	3,00	2,24	Urbain suburbain	Chemin
Ocquier	9,33	1	3,85	15,9	3,69	15,0	Rural	Secondaire
Racelle	2,56	1	6,91	9,53	3,30	38,2	Rural	Tertiaire
Saint-Denis	12,6	2	2,99	6,09	3,86	14,0	Urbain suburbain	Secondaire
Blégny	10,6	2	5,82	2,62	3,48	1,55	Urbain suburbain	Tertiaire
Sugny	3,52	1	12,5	24,6	12,0	67,3	Rural	Secondaire
Tongrinne	10,8	2	5,10	3,55	4,06	9,30	Rural	Primaire
Viroin	9,42	1	17,0	19,1	5,94	32,6	Rural	Primaire
Waimes	11,4	1	7,05	5,44	6,31	31,8	Rural	Secondaire

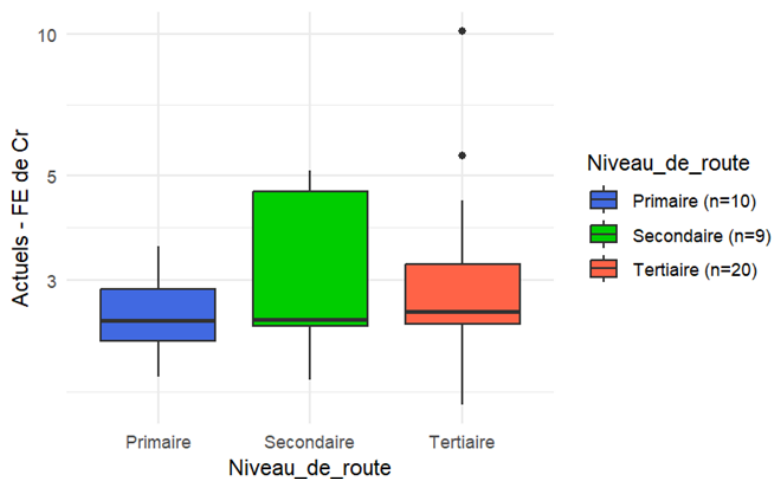
Annexe 4 : Influence des niveaux de route primaire, secondaire et tertiaire sur les niveaux de contamination actuel par ETM (As, Sn, Ni, Co, V, Cr, Mn et Fe)



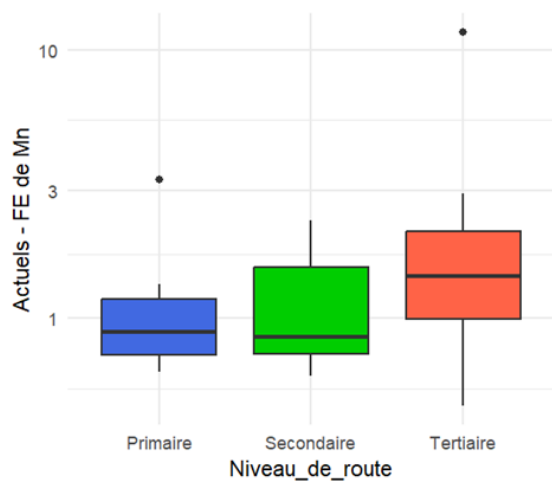
FE de V en fonction du niveau de route



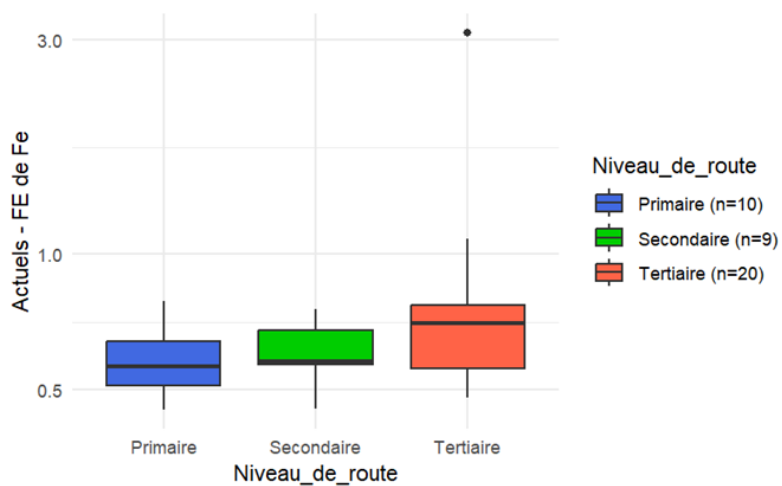
FE de Cr en fonction du niveau de route



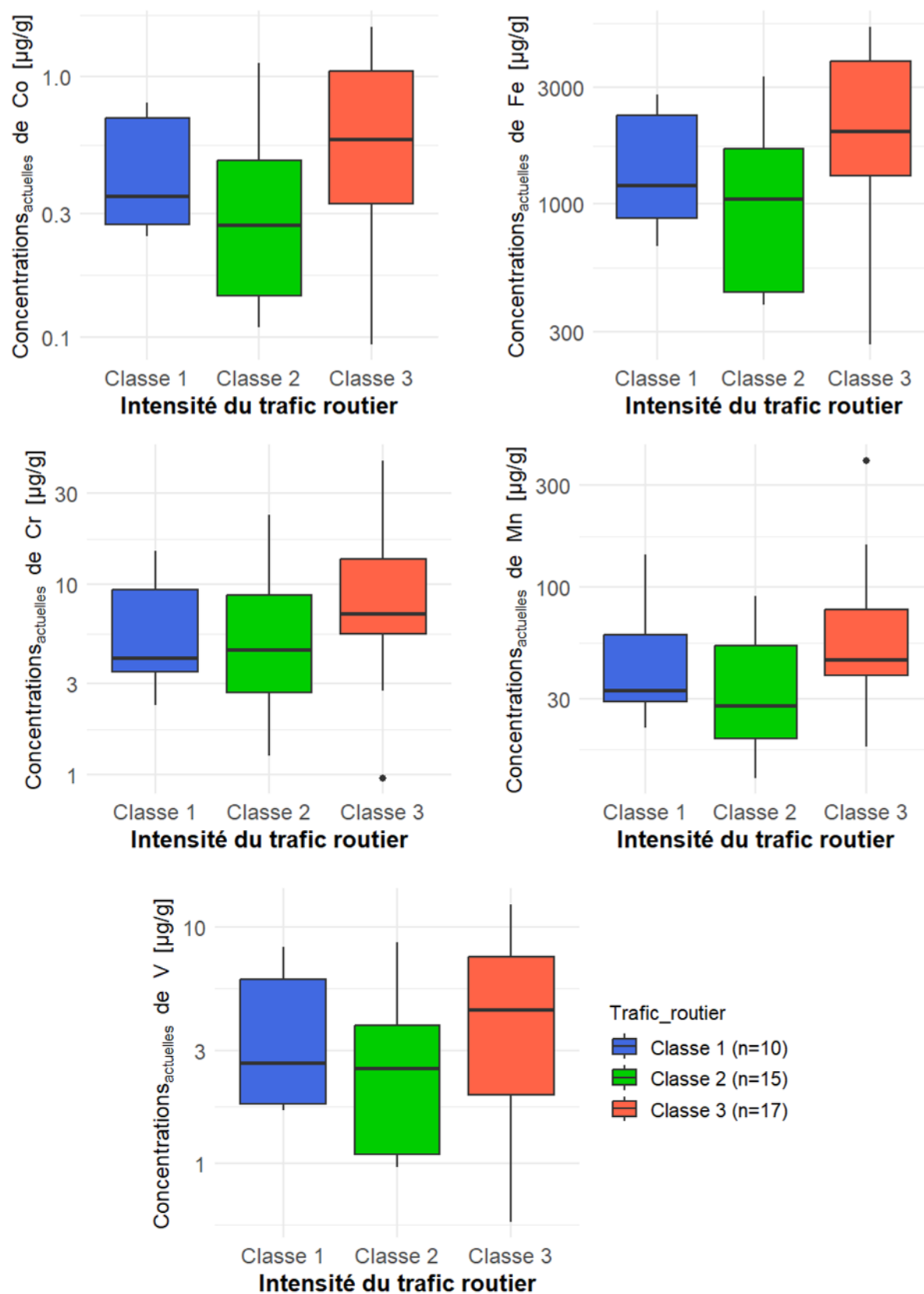
FE de Mn en fonction du niveau de route

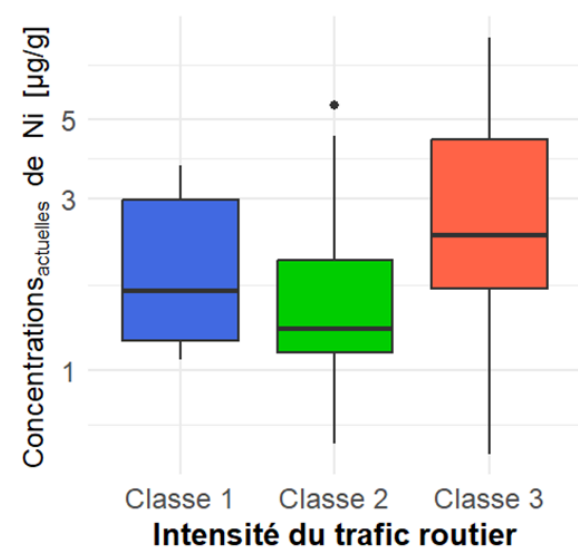
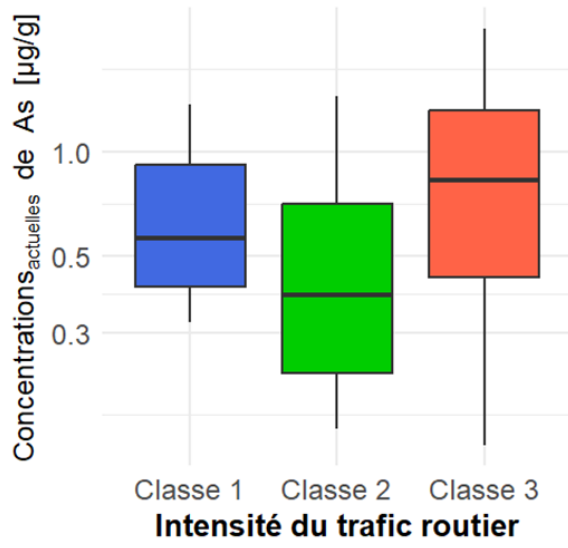
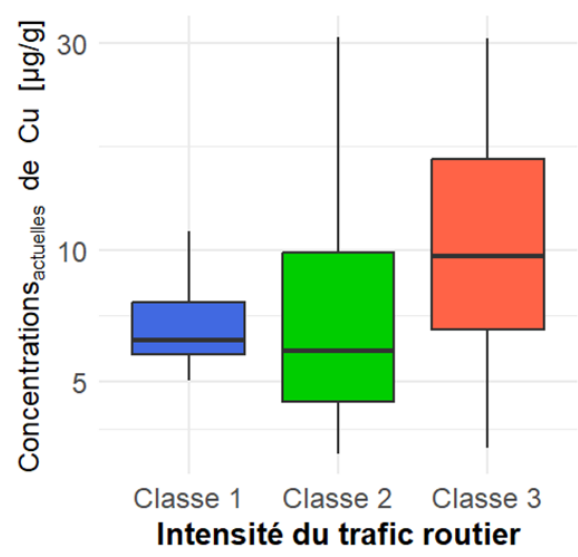
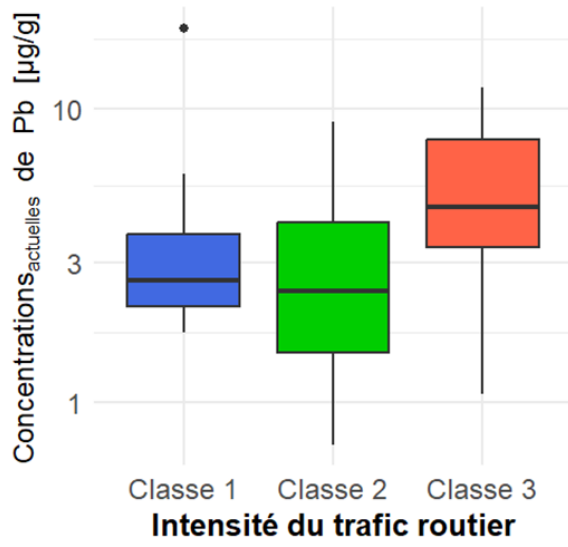


FE de Fe en fonction du niveau de route

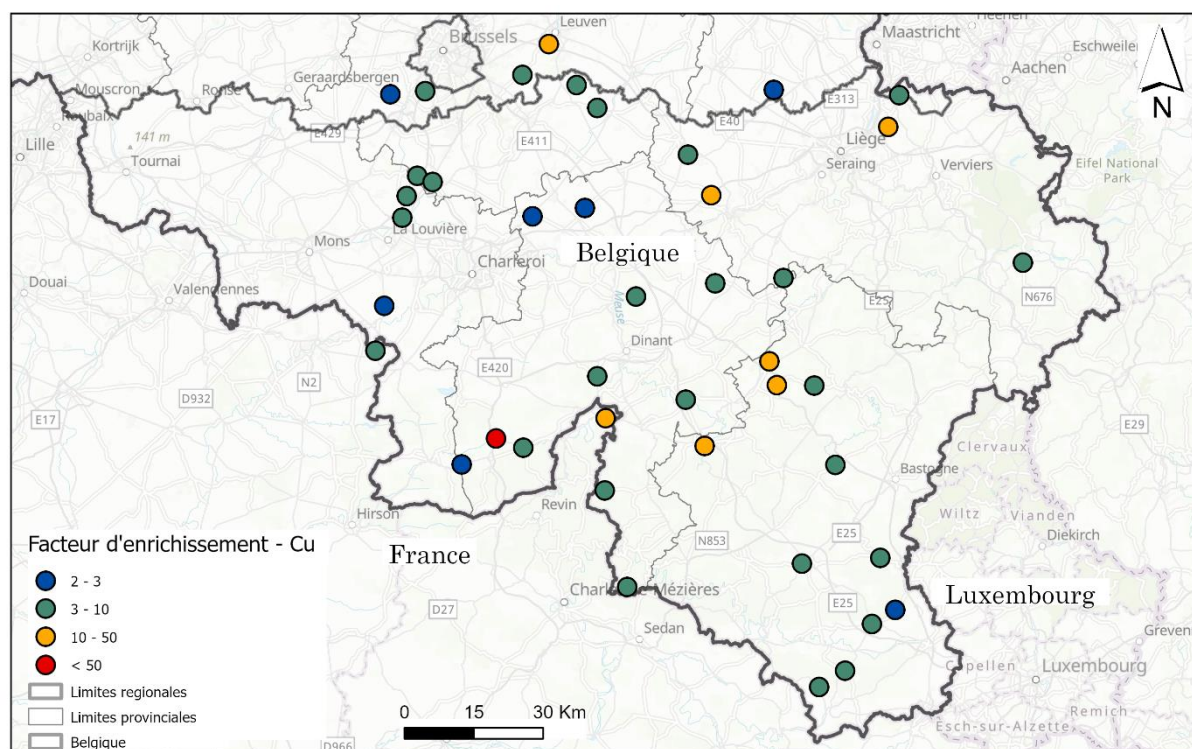


Annexe 5 : Influence de l'intensité du trafic routier en véhicule.km à l'échelle communale sur les niveaux de concentrations en $\mu\text{g/g}$ des ETM (Pb, As, Cu, Ni, Cr, Fe, Mn, V et Co)

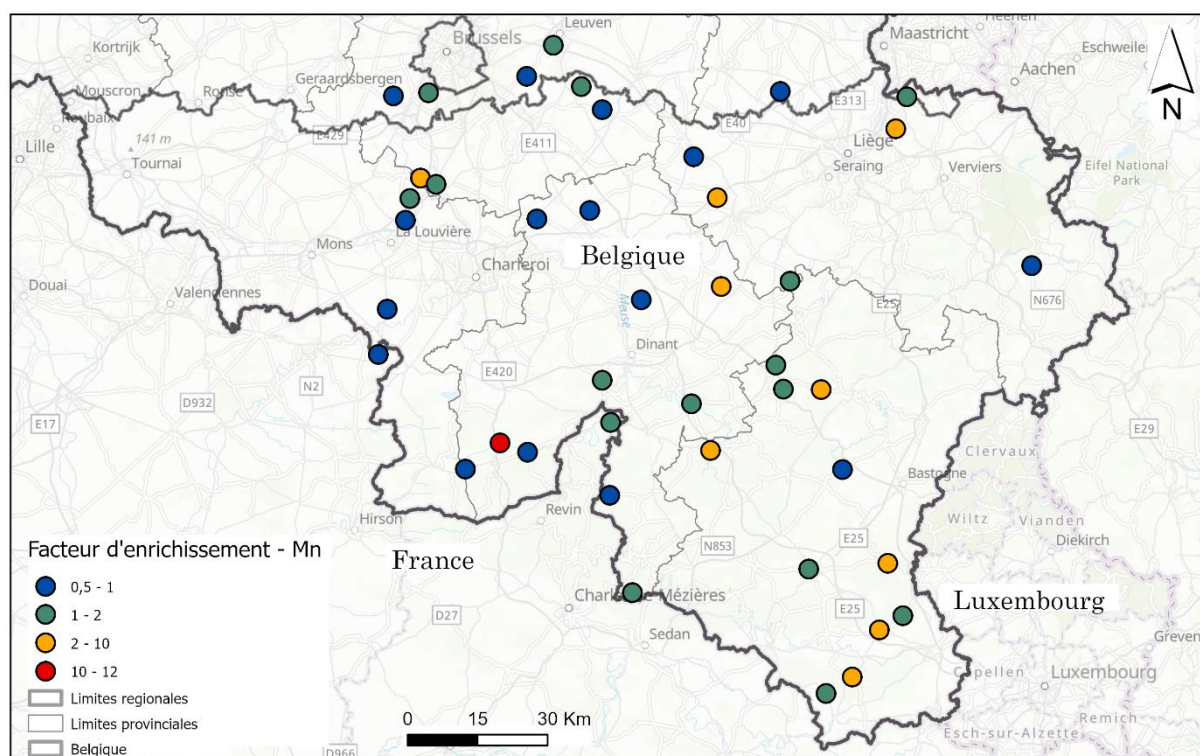




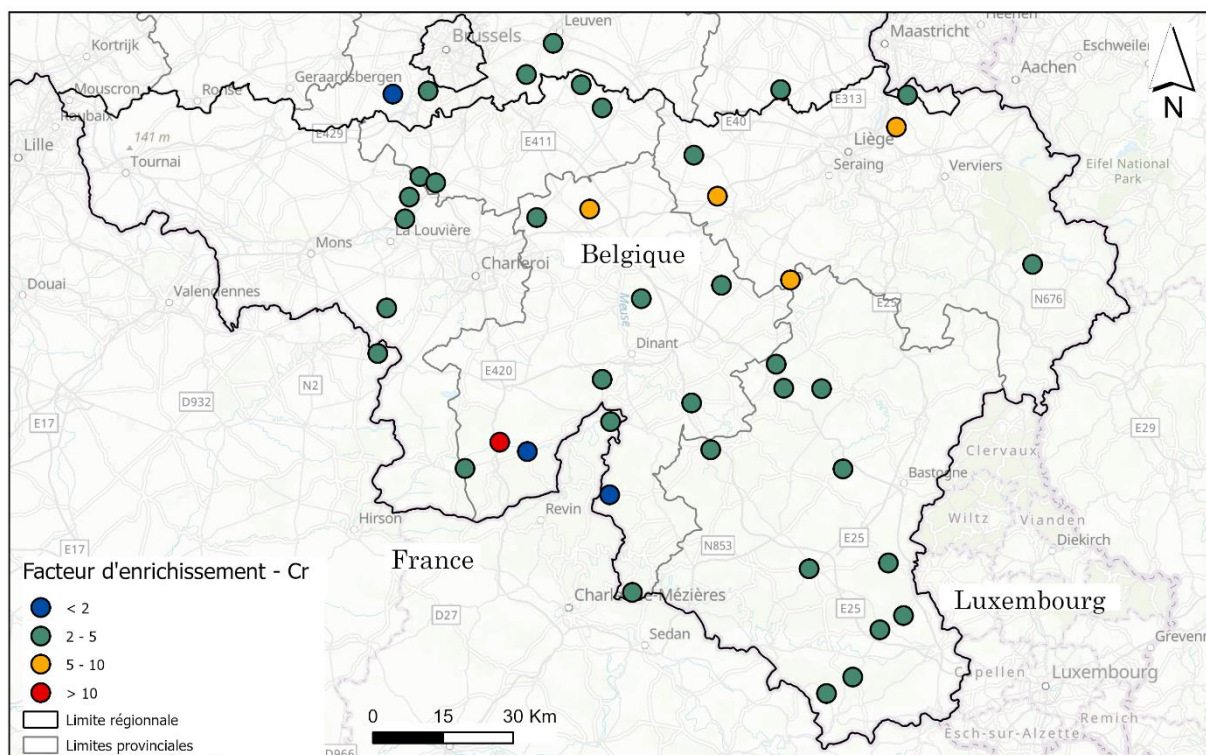
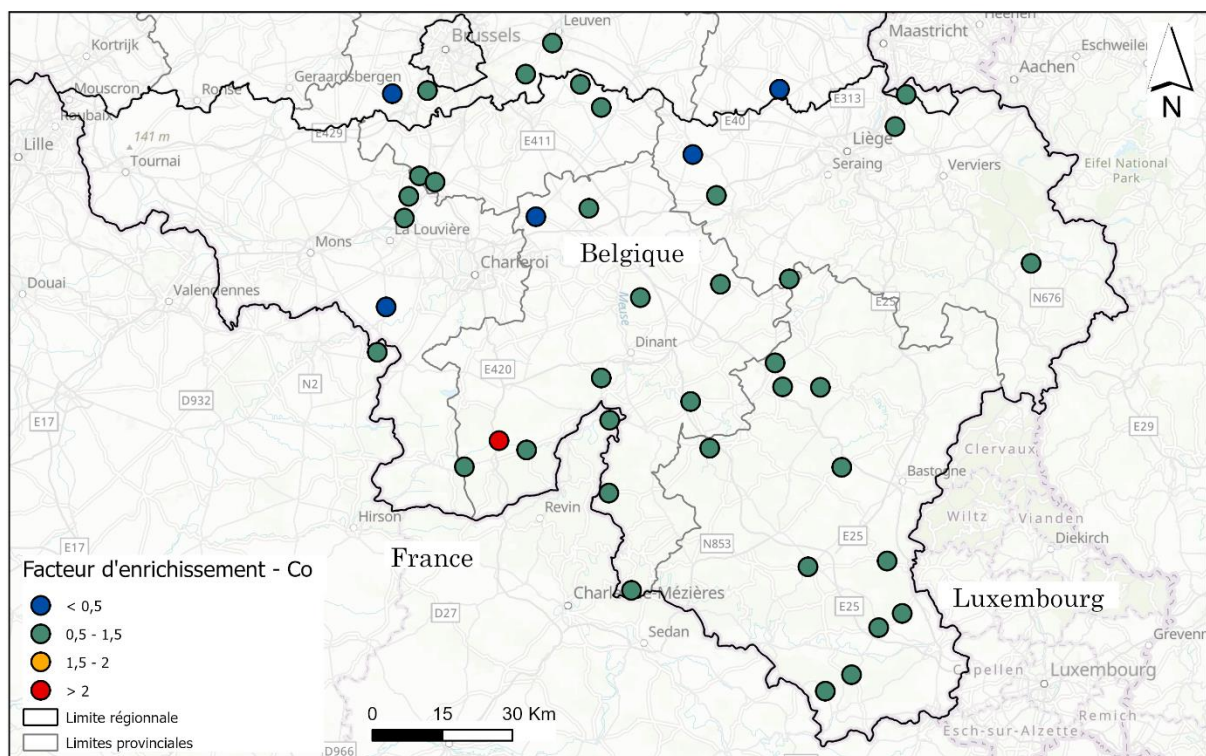
Annexe 6 : Distribution spatiale des niveaux de contamination actuel des éléments traces métalliques en Wallonie

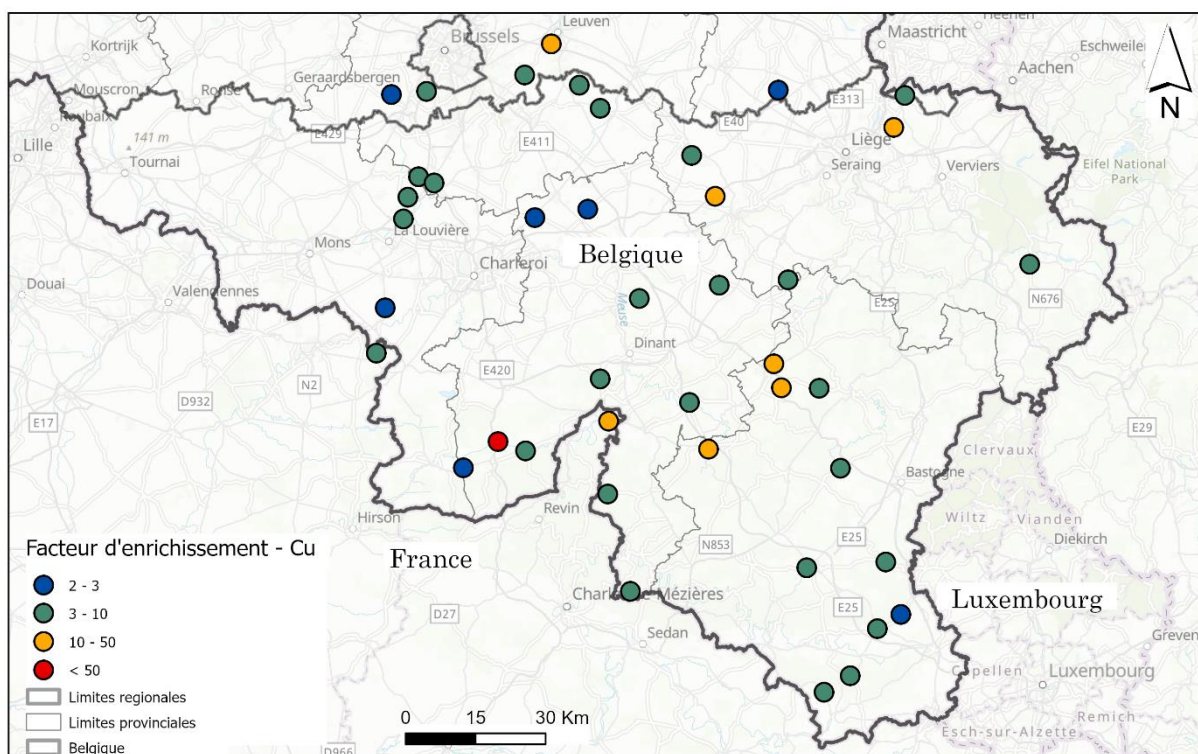


Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

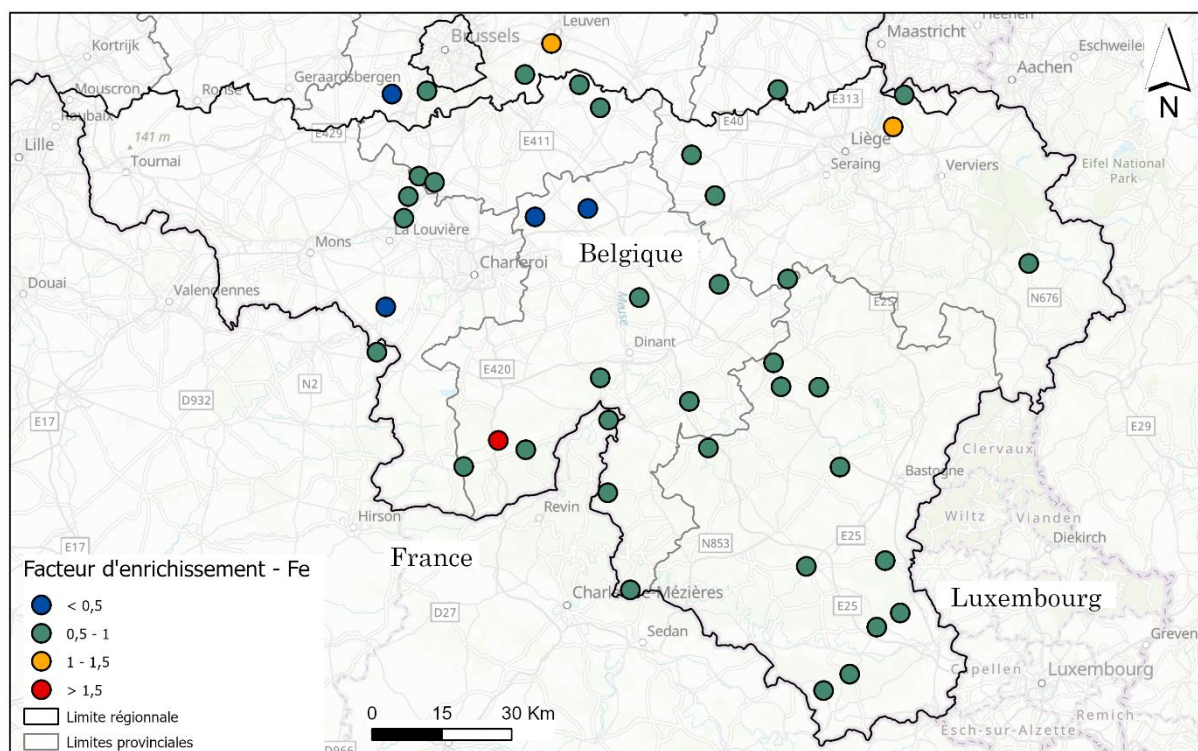


Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

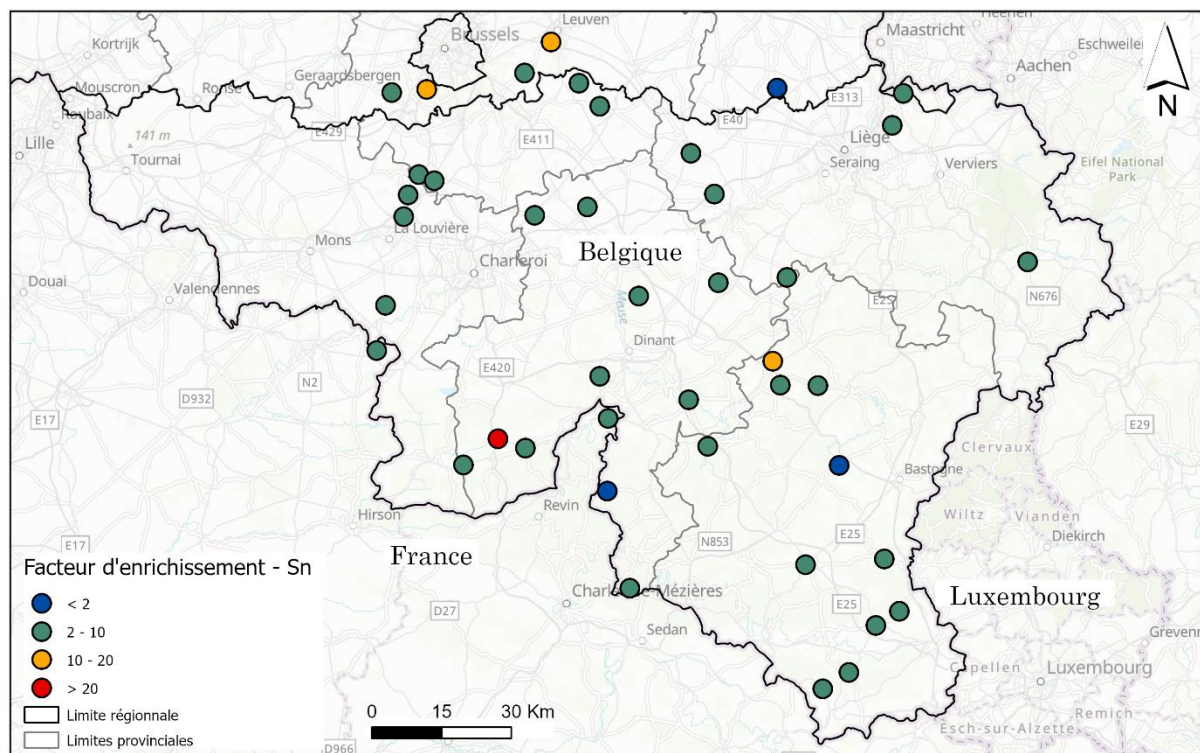
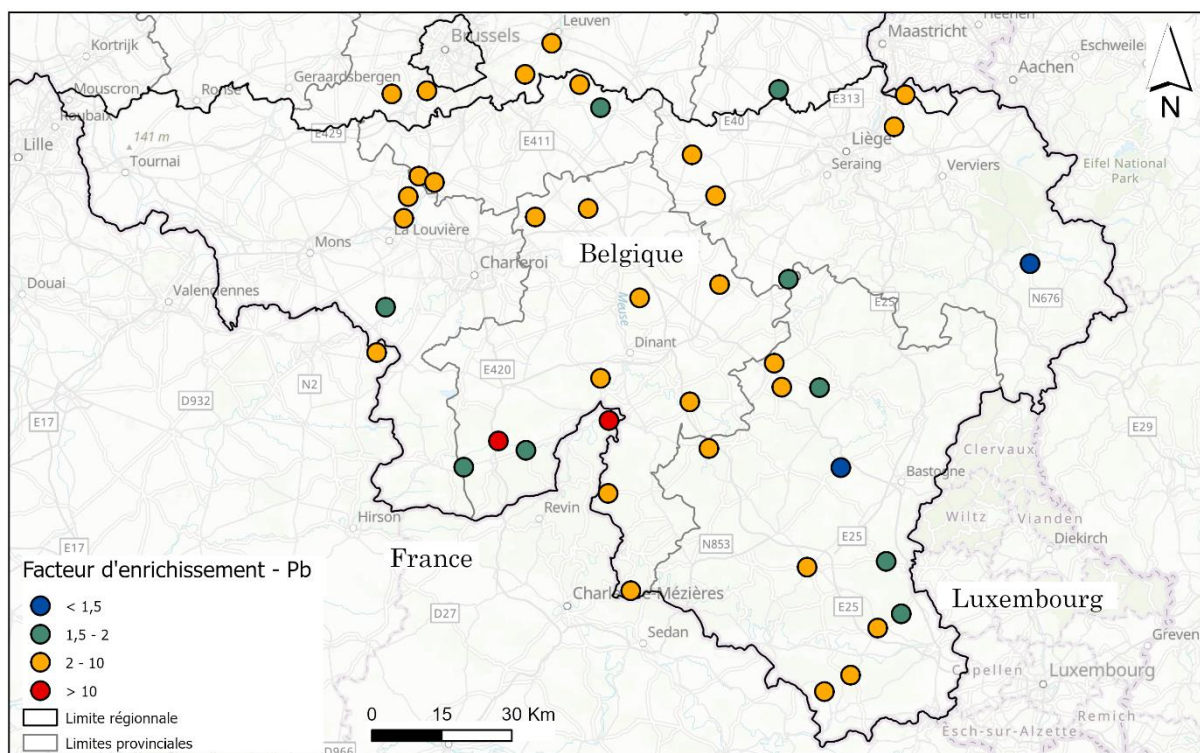


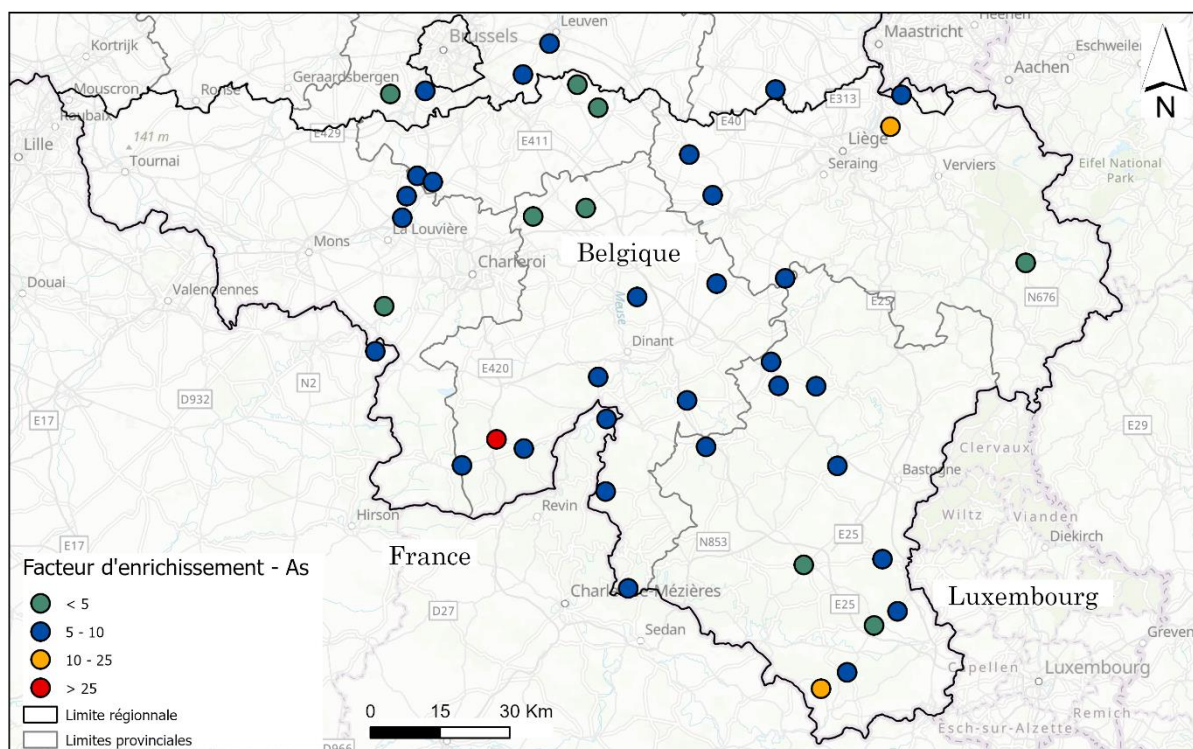


Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre

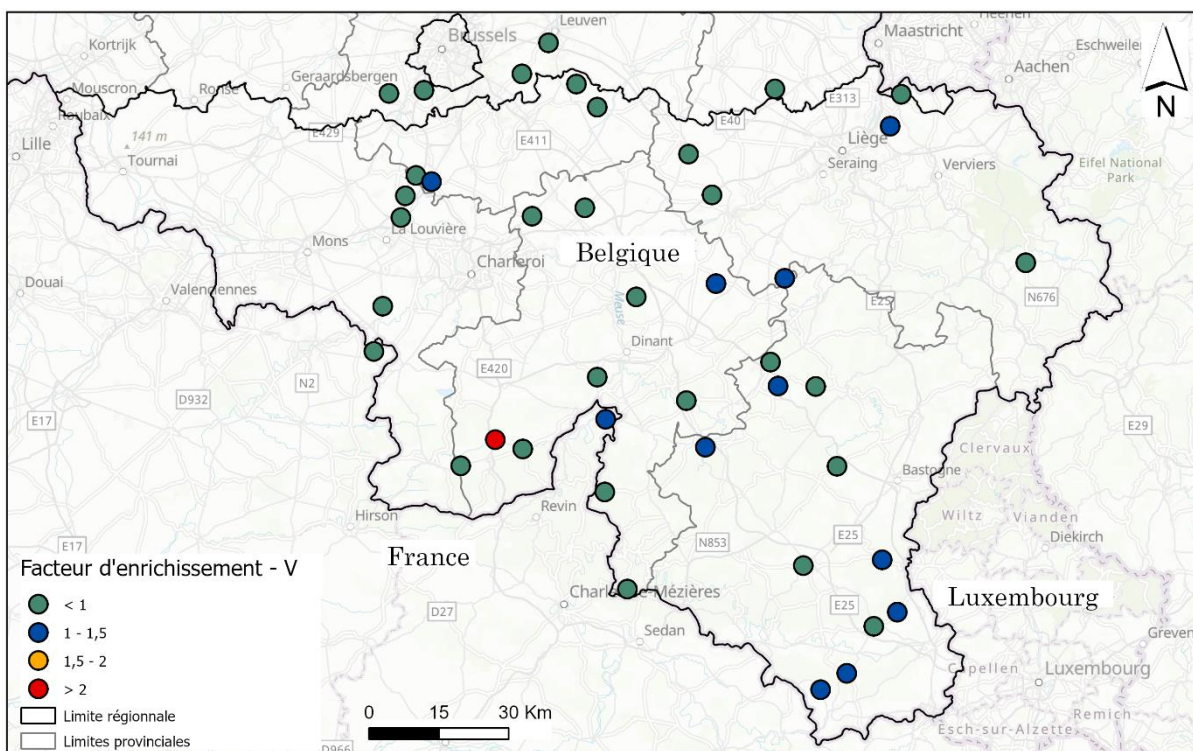


Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre

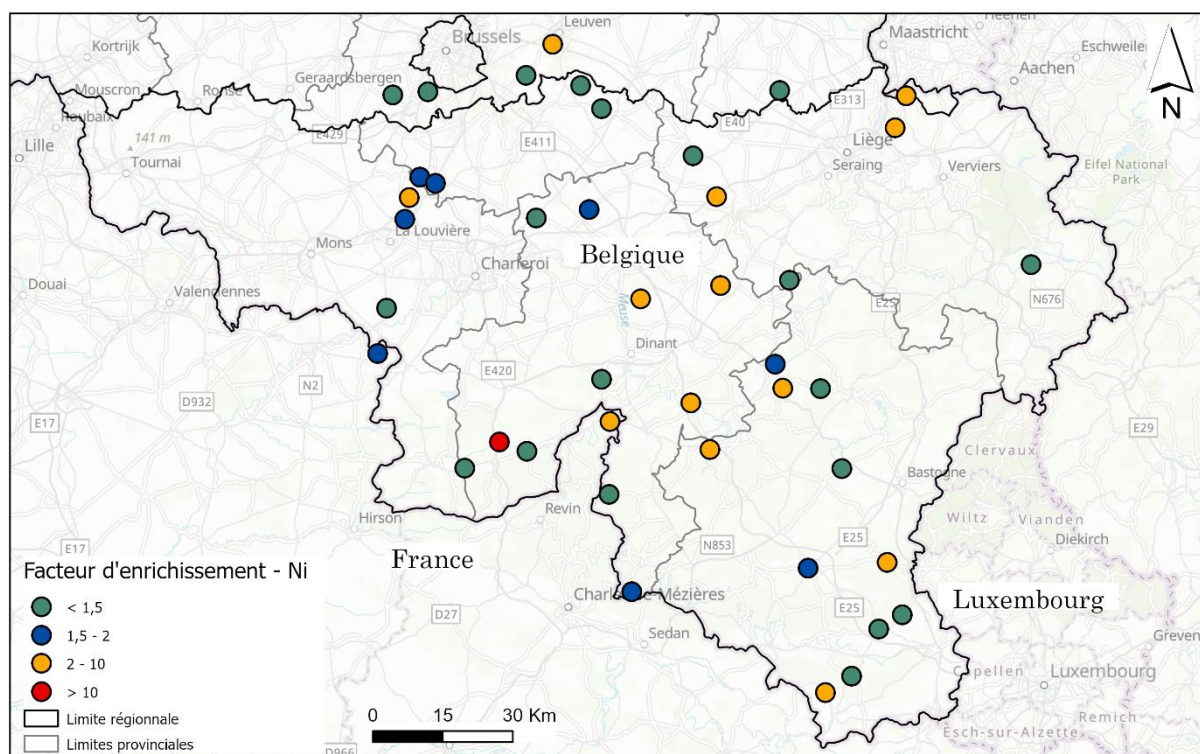




Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

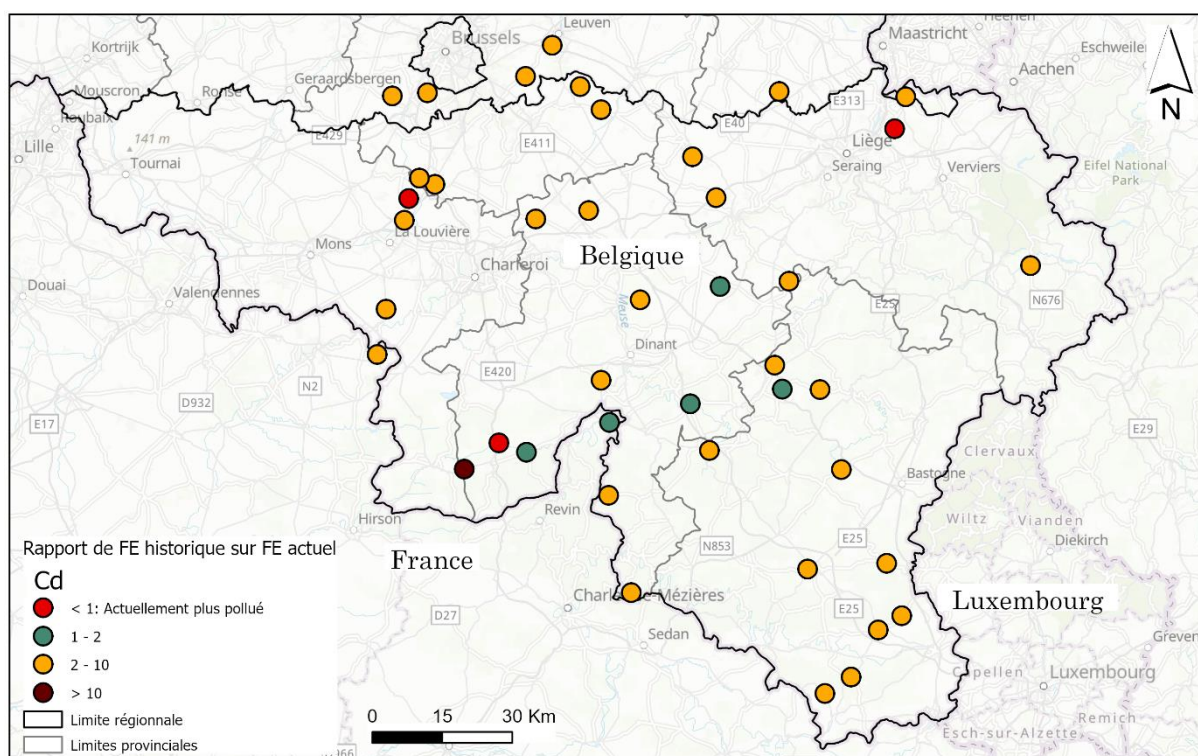


Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

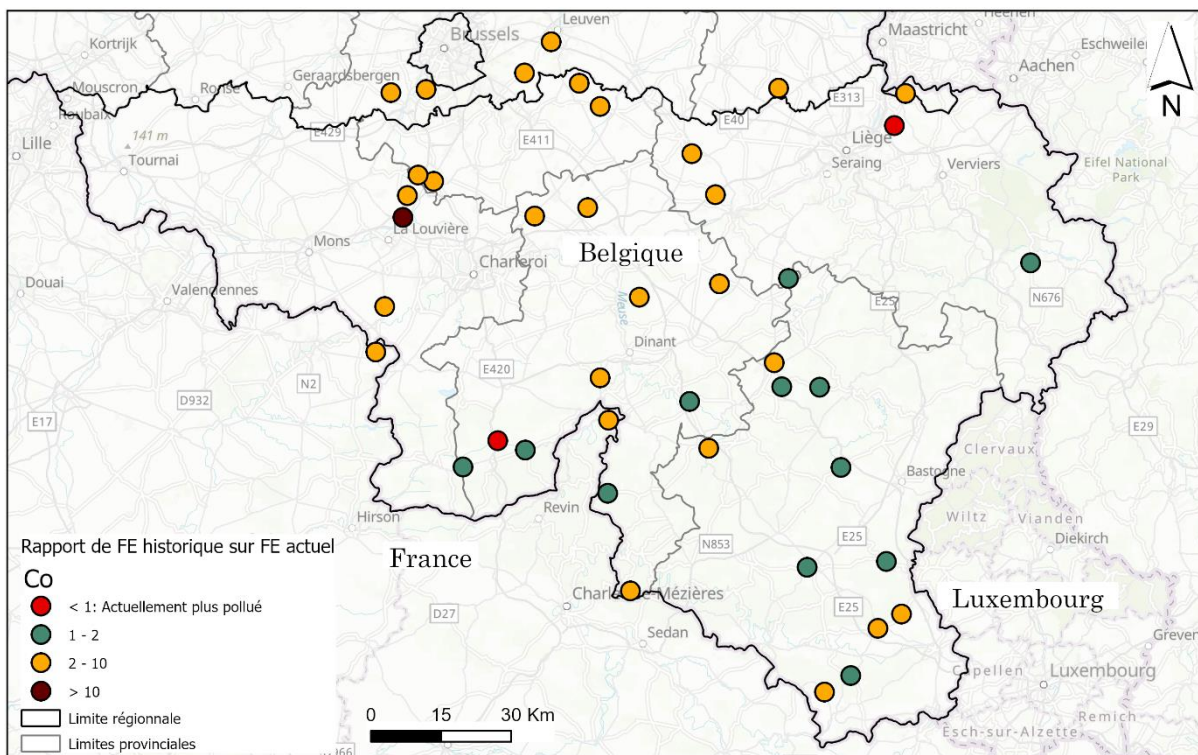


Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre

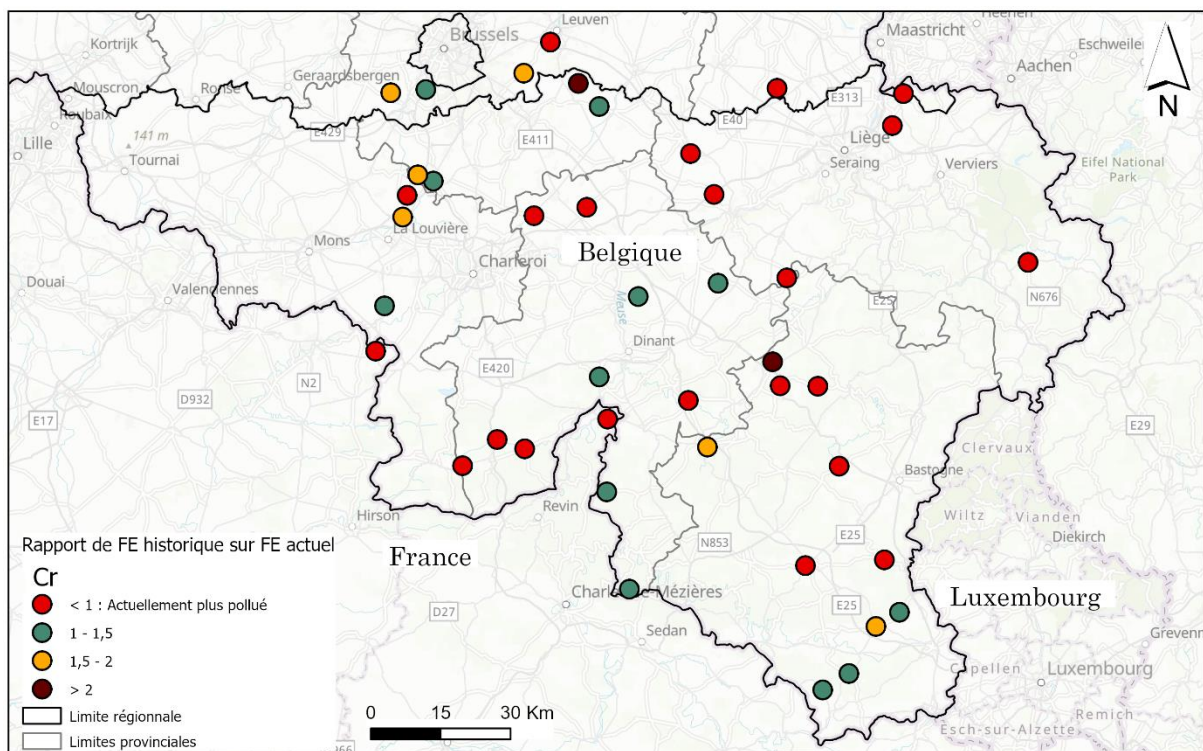
Annexe 7 : Distribution spatiale des rapports de FE historique et FE actuel en Wallonie de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, V et Zn



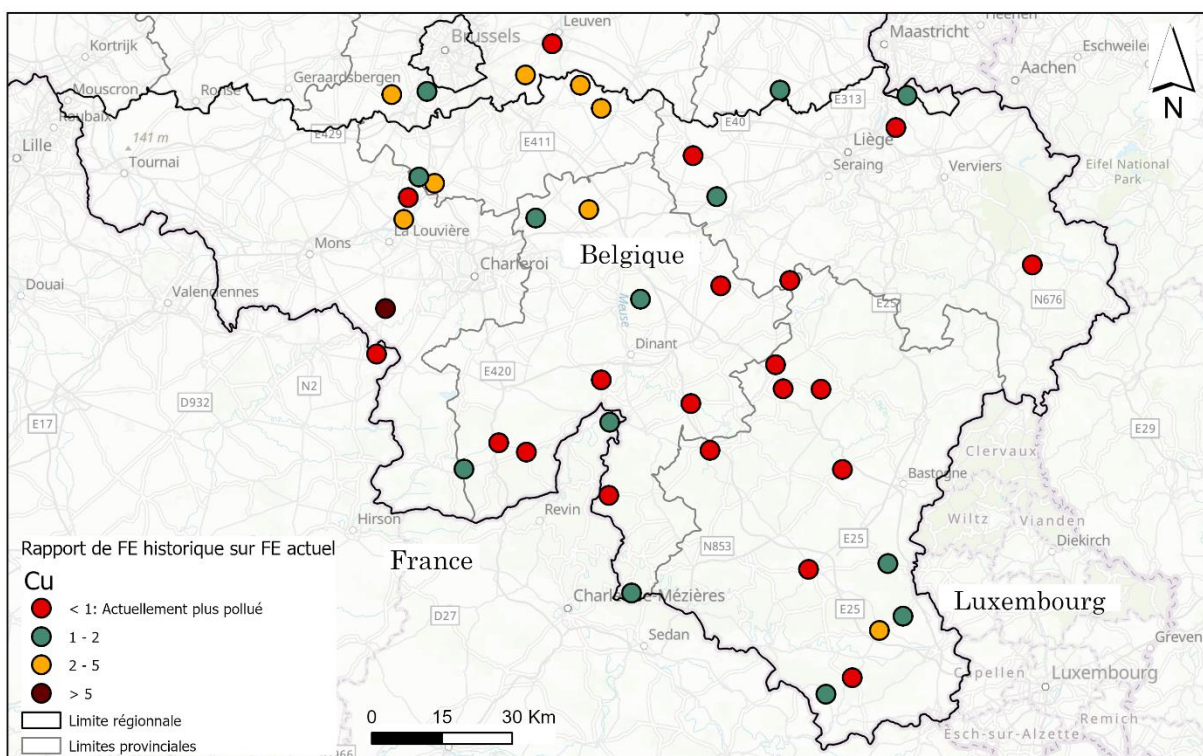
Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre



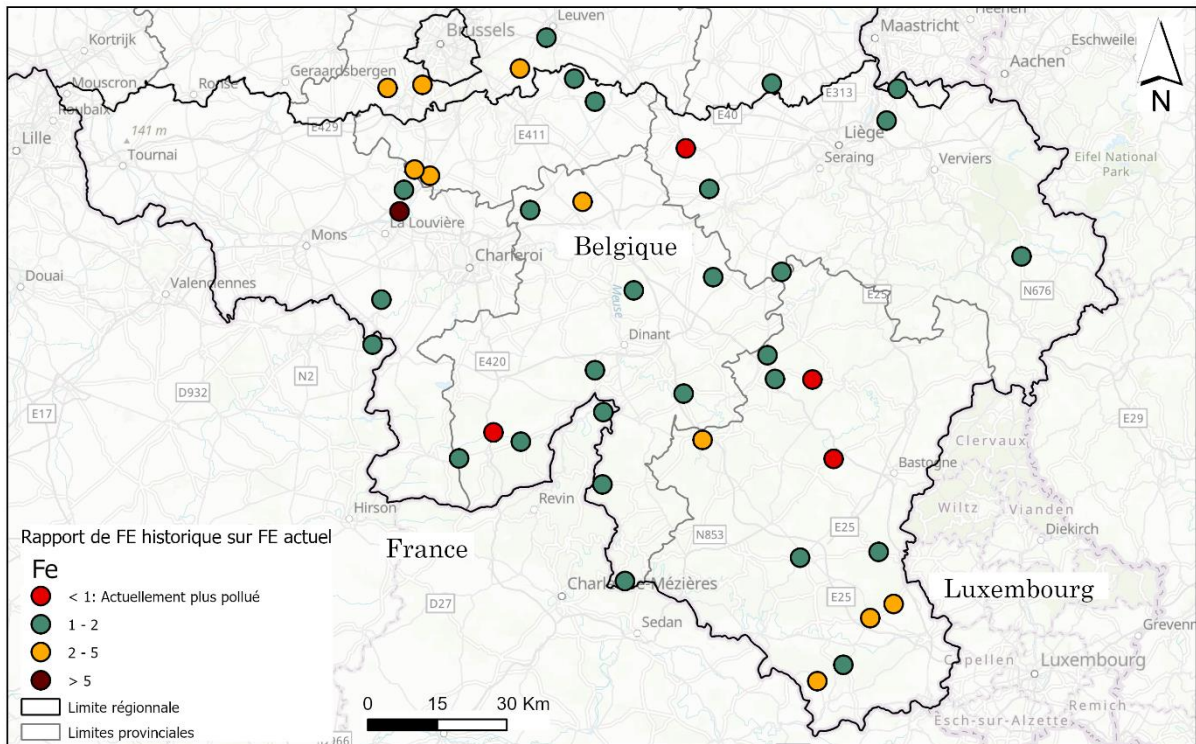
Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre



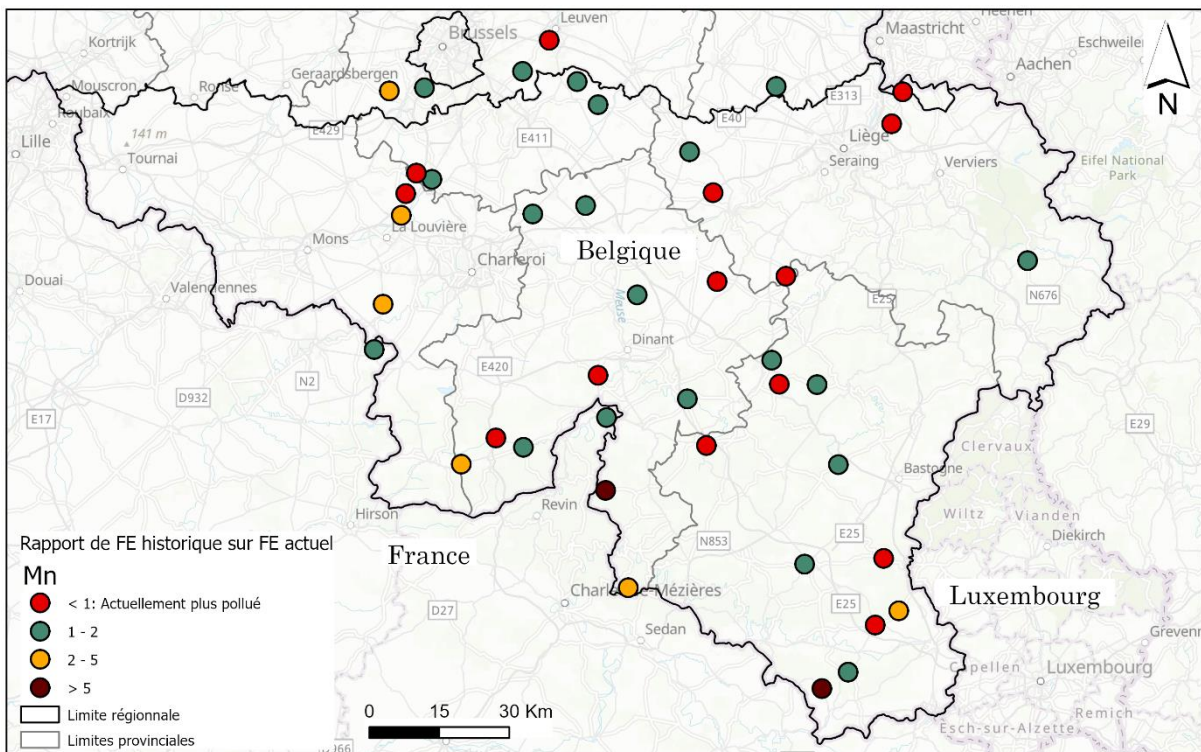
Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre



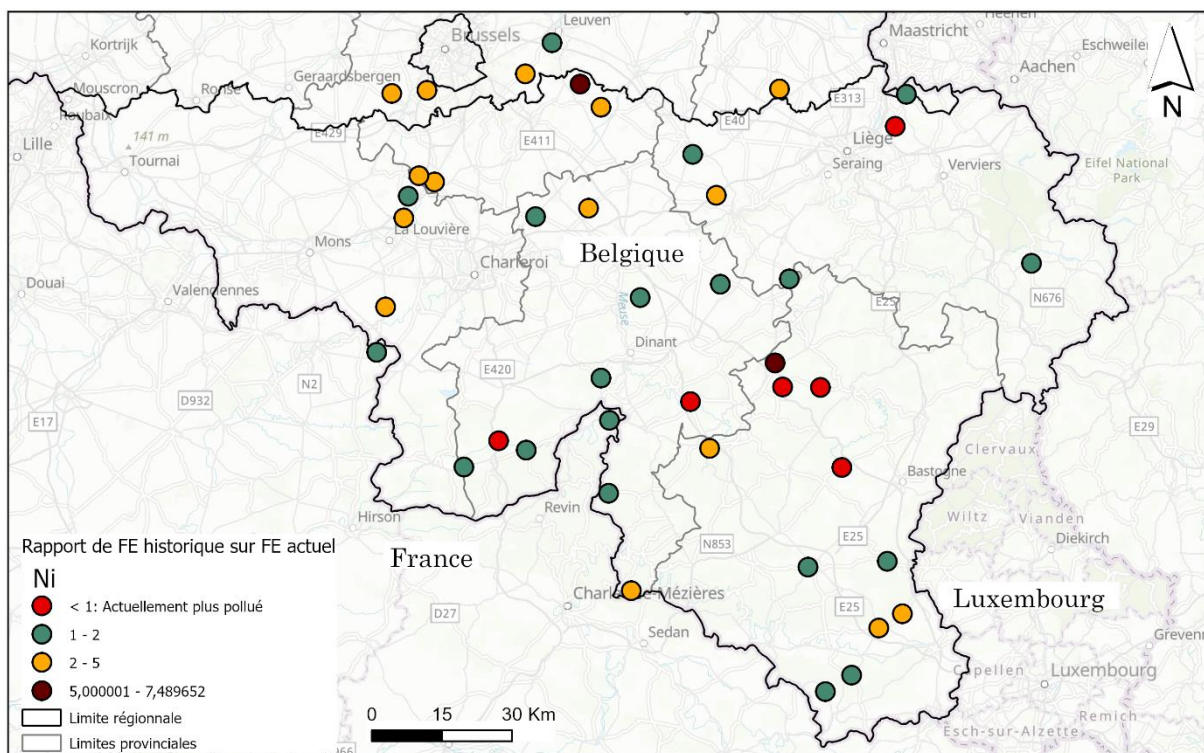
Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre



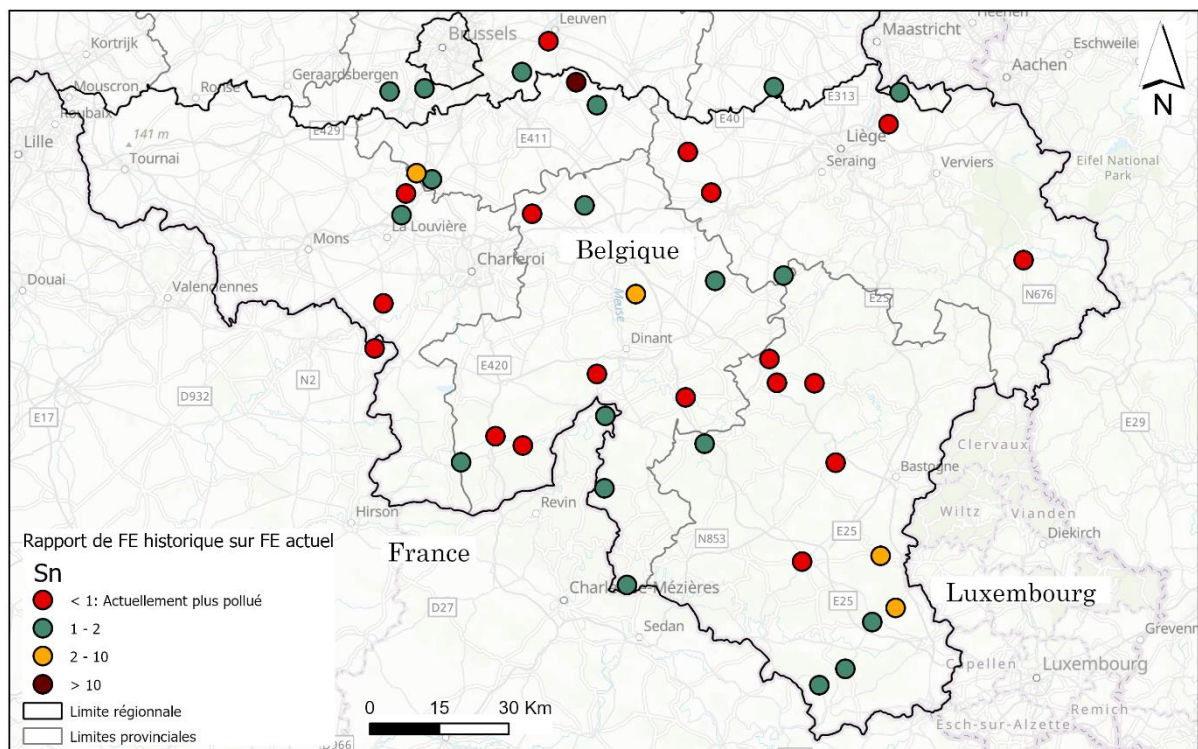
Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre



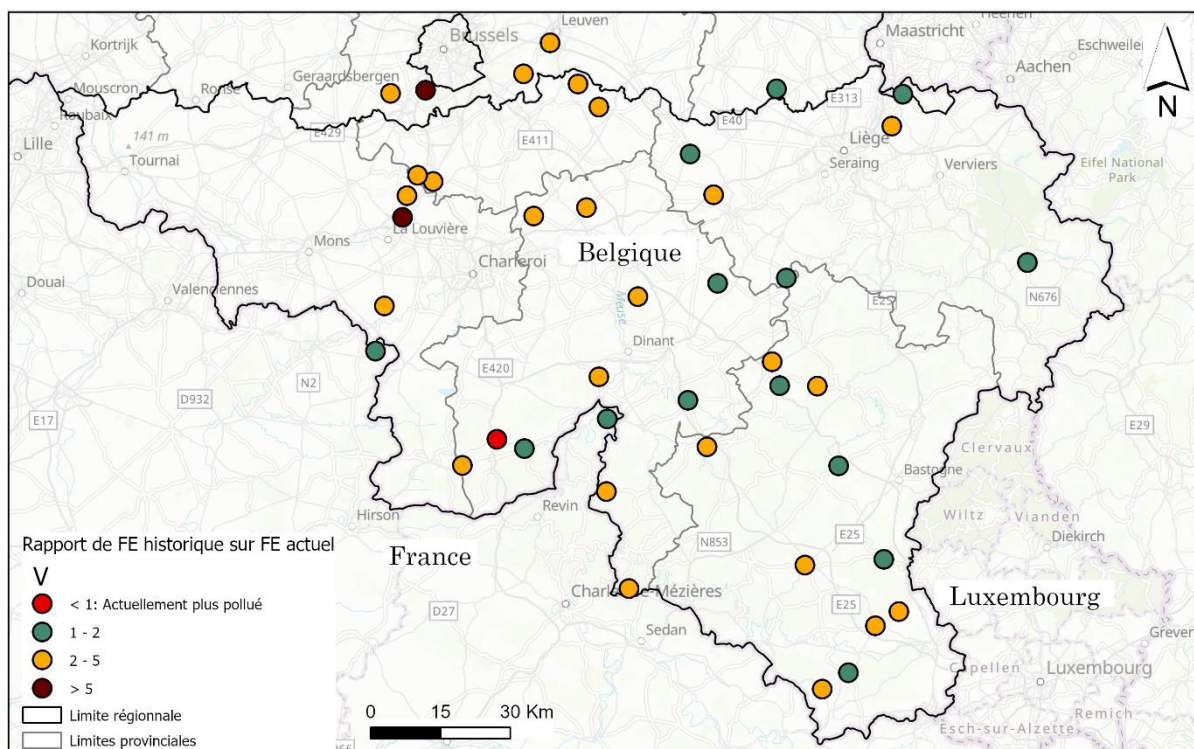
Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre



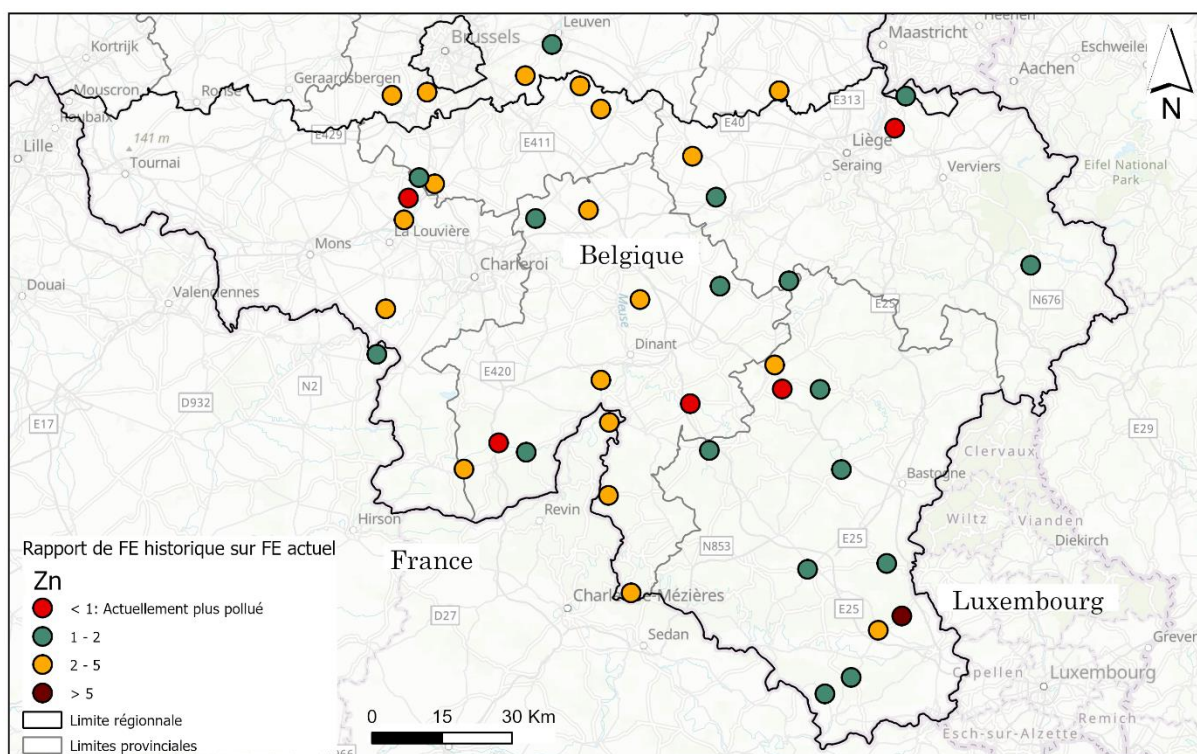
Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre



Nom : Belge Lambert 2008
Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
Datum : ETRS 1989
Projection : Lambert Conique Conforme
Unités de la carte : Mètre

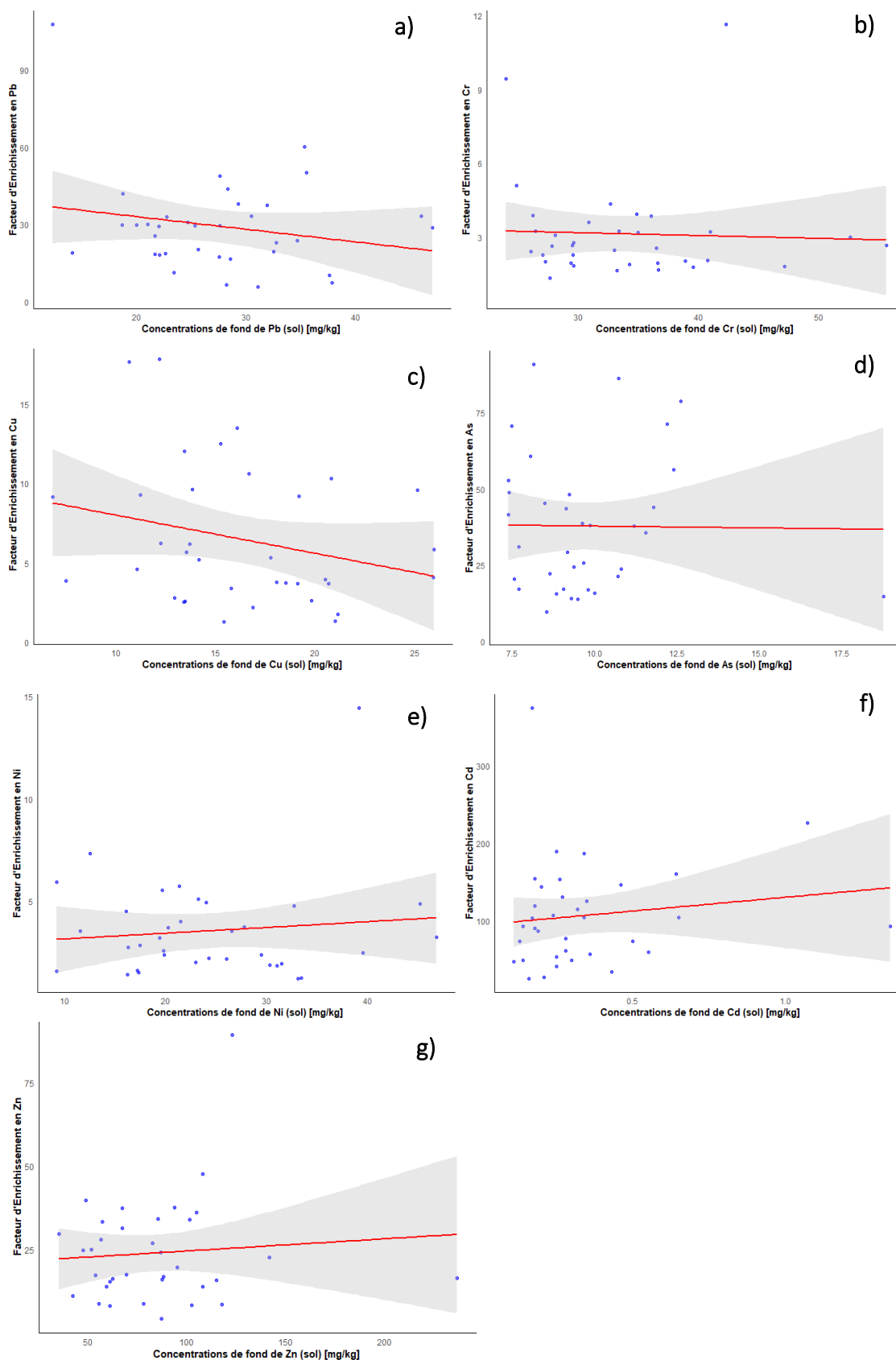


Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre



Nom : Belge Lambert 2008
 Système de coordonnées géographiques : GCS ETRS 1989
 Datum : ETRS 1989
 Projection : Lambert Conique Conforme
 Unités de la carte : Mètre

Annexe 8 : Relation entre les concentrations de fond dans le sol (mg/kg) et les facteurs d'enrichissement historiques dans les lichens pour Pb (a), Cr (b), Cu (c), As (d), Ni (e), Cd (f) et Zn (g)



Annexe 9 : Orthophotos actuelle et orthophotos de 1971 pour chaque site d'étude situé en uniquement Wallonie



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 70 140 m
1:6 494



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 75 150 m
1:6 494



site d'échantillonnage à Amberloup



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 45 90 m
1:4 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

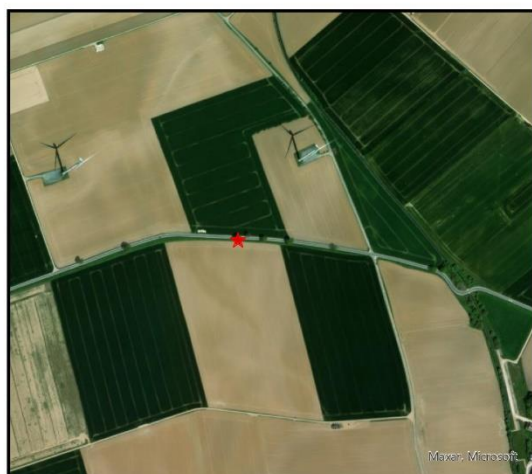
0 50 100 m
1:4 000



site d'échantillonnage à Bersillies



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 115 230 m
1:10 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 95 190 m
1:8 000

★ site d'échantillonnage à Moxhe



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 65 130 m
1:6 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 70 140 m
1:6 000

★ site d'échantillonnage à Moha

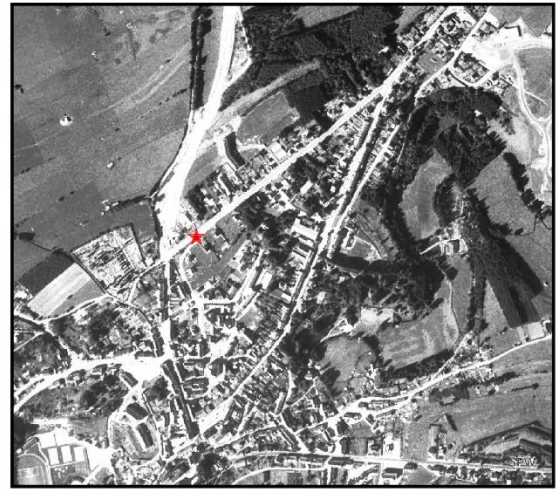


Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 115 230 m
1:10 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 120 240 m
1:10 000



site d'échantillonnage à Neufchâteau



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 80 160 m
1:7 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

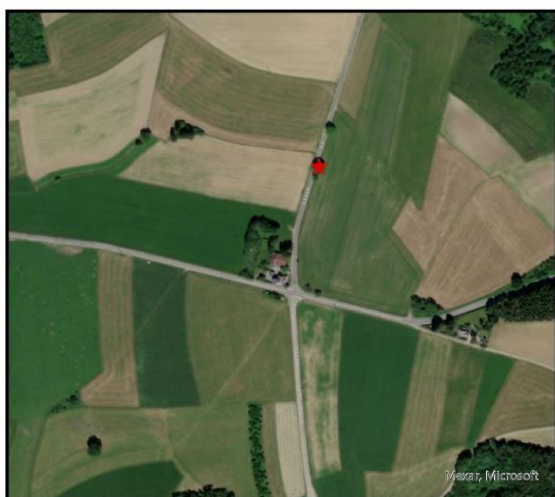
0 80 160 m
1:7 000



site d'échantillonnage à Ocquier



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro Imagerie

0 65 130 m
1:6 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 70 140 m
1:6 000



site d'échantillonnage à Racelle

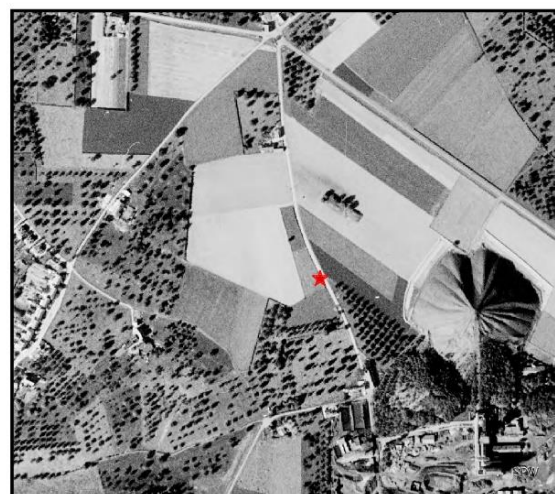


Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro Imagerie

0 80 160 m
1:7 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 80 160 m
1:7 000



site d'échantillonnage SLO4



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 62,5 125 m
1:5 500



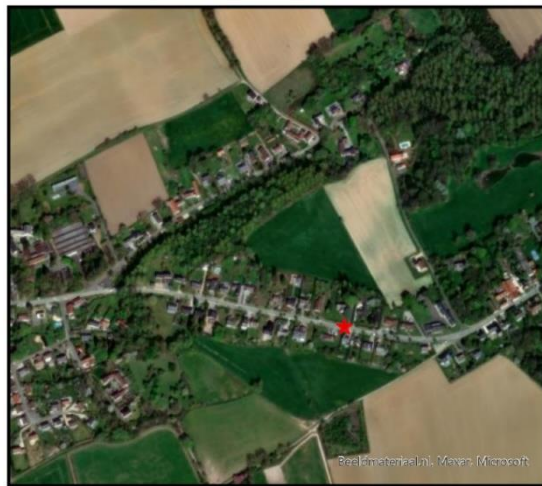
Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 60 120 m
1:5 000

★ site d'échantillonnage à Maillen



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 80 160 m
1:7.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 80 160 m
1:7.000

★ site d'échantillonnage Beauchevain



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro Imagerie

Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 110 220 m
1:9.711

0 115 230 m
1:9.711



site d'échantillonnage à Sugny



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro Imagerie

Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 62,5 125 m
1:5.500

0 65 130 m
1:5.500



site d'échantillonnage à Viroin



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 65 130 m
1:6.002



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 70 140 m
1:6.002



site d'échantillonnage à Feluy



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 45 90 m
1:4.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 50 100 m
1:4.000



site d'échantillonnage à Familleureux



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 60 120 m
1:5.408



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 65 130 m
1:5.408

★ site d'échantillonnage à Flostoy

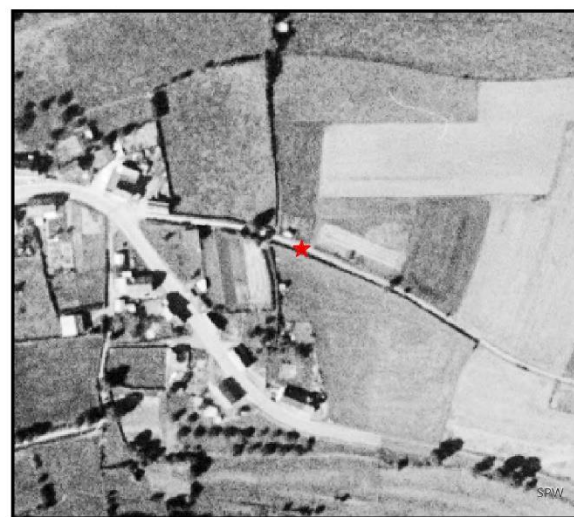


Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 35 70 m
1:3.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 37,5 75 m
1:3.000

★ site d'échantillonnage à Fauvillers



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 100 200 m
1:9 000

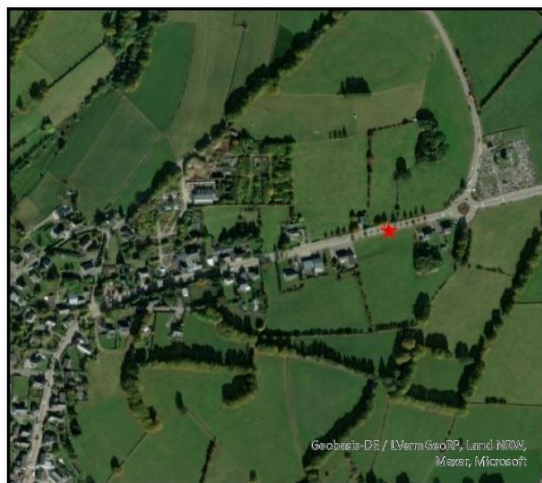


site d'échantillonnage à Tongrinne



0 105 210 m
1:9 000

Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 80 160 m
1:7 000



site d'échantillonnage Waimes



0 80 160 m
1:7 000

Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 90 180 m
1:8.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 95 190 m
1:8.000



site d'échantillonnage à Couvin



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 45 90 m
1:4.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 50 100 m
1:4.500



site d'échantillonnage à Saint-Denis



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 55 110 m
1:5.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 60 120 m
1:5.000

★ site d'échantillonnage à Bornival



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 35 70 m
1:3.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 37,5 75 m
1:3.000

★ site d'échantillonnage à Ciergnon



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 90 180 m
1:8.000



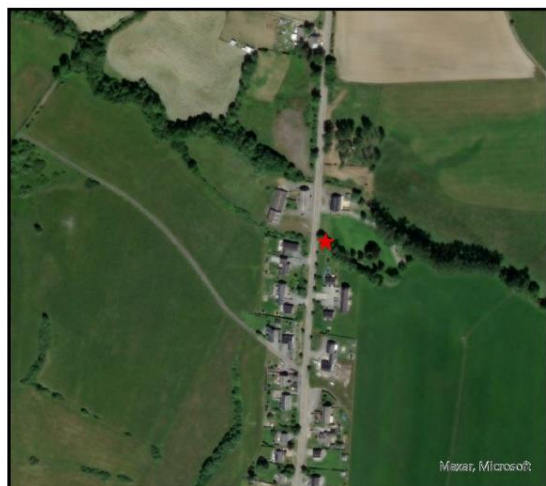
Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 95 190 m
1:8.000

★ site d'échantillonnage à Gedinne



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 60 120 m
1:5.399



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 65 130 m
1:5.399

★ site d'échantillonnage à Charneux



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 55 110 m
1:5 000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 60 120 m
1:5 000



site d'échantillonnage à Habay-la-Neuve



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 95 190 m
1:8.300



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 87,5 175 m
1:7.300



site d'échantillonnage à Heinster



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 70 140 m
1:6.304



Source: Orthophotos 1971 - SPW

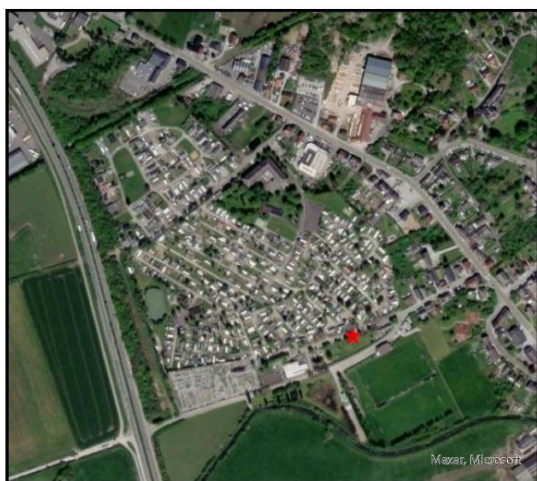
0 75 150 m
1:6.304



site d'échantillonnage Lathuy



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 80 160 m
1:7.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 80 160 m
1:7.000



site d'échantillonnage à Mariembourg



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 100 200 m
1:9.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 105 210 m
1:9.000



site d'échantillonnage à Meix-devant-Virton



système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Lambert Conformal Conic
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 62,5 125 m
1:5.500



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 65 130 m
1:5.500



site d'échantillonnage à Neupont Halma



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 80 160 m
1:7 388



Source: Orthophotos 1971 - SPW

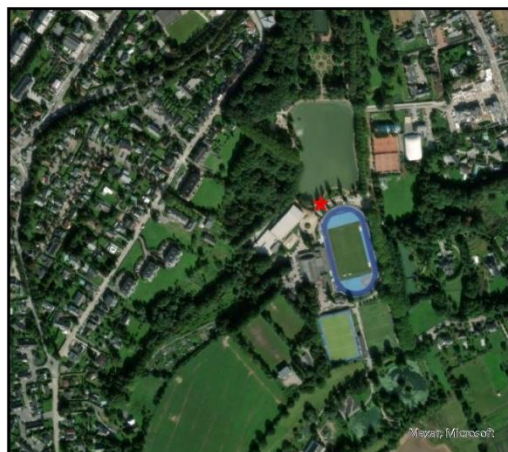
0 65 130 m
1:5 556



site d'échantillonnage à Merbes-Ste-Marie



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 90 180 m
1:8.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 95 190 m
1:8.000



site d'échantillonnage à Nivelles



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 125 250 m
1:11.000



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 130 260 m
1:11.000



site d'échantillonnage à Huombois



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie

0 40 80 m
1:3.500



Source: Orthophotos 1971 - SPW

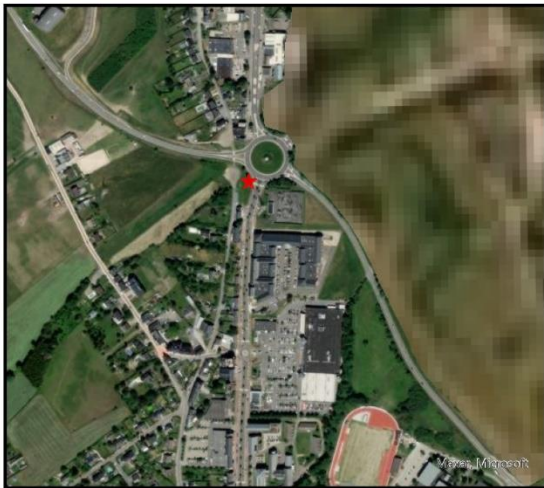
0 37,5 75 m
1:3.100



site d'échantillonnage à Hastière



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)



Source: Fond de carte Arcgis Pro imagerie



Source: Orthophotos 1971 - SPW

0 80 160 m
1:7 388

★ site d'échantillonnage à Marche en Famenne

0 87,5 175 m
1:7 388



Système de coordonnées géographiques: Belge Lambert 1972
Datum: Belge 1972
Projection: Conique conforme de Lambert
Unité: Mètre
Auteurs: Zoé Matthée (2024)

Distribution et évolution de la pollution en éléments traces métalliques en Wallonie. Approche par la bioaccumulation par les lichens

Zoé Matthée

En raison de son important tissu industriel, particulièrement axé sur la sidérurgie, la Wallonie présente une pollution atmosphérique notable en éléments traces métalliques (ETM), nécessitant une surveillance efficace. Les stations de mesures actuelles, principalement situées le long du sillon Sambre-et-Meuse, laissent des lacunes dans les régions éloignées et, étant récentes, limitent l'accès aux données historiques. Ce mémoire utilise la bioaccumulation par les lichens, symbiose entre algues et champignons, comme outil complémentaire et pertinent à ces stations traditionnelles. Les deux objectifs principaux sont (1) d'évaluer la distribution spatiale actuelle des niveaux de pollution en ETM en Wallonie ; et (2) d'analyser l'évolution temporelle des niveaux de contamination en comparant les données historiques et actuelles. Pour ce faire, 42 échantillons historiques (1955-1986) de *Xanthoria parietina* des herbiers de l'ULiège et de l'UCLouvain ont été collectés, ainsi que des échantillons actuels prélevés aux mêmes sites. Les concentrations de 14 ETM ont ensuite été mesurées par ICP-MS. Les résultats révèlent des niveaux préoccupants de Sb, Cd et Zn en Wallonie, particulièrement élevés pour certains sites, posant des risques potentiels pour la population locale. Les contaminations en ETM proviennent de sources naturelles et anthropiques, avec une influence notable du secteur routier, liée au type de routes et au niveau d'urbanisation, reflétant le volume de trafic routier au niveau communal. On remarque qu'historiquement, la Wallonie a été fortement contaminée en ETM, probablement en raison des activités sidérurgiques et métallurgiques. Toutefois, une réduction significative des niveaux de contamination au fil du temps est observée, indiquant une amélioration des concentrations atmosphériques en ETM. Enfin, aucune corrélation significative n'a été observée entre les niveaux de contamination et les variables d'influence, y compris le fond pédogéochimique. Cela pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité des sites d'étude et la diversité des conditions environnementales, qui influencent grandement la variation des niveaux de contamination.