

Qualité de l'air

Etudes

Octobre 2006



Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Campagnes exploratoires 2004 - 2005



Association pour la Surveillance de la Qualité de l'Air de la Région de l'Etang de Berre et de l'Ouest des Bouches-du-Rhône
Route de la Vierge - 13 500 Martigues - Tel. 04 42 13 01 20 - Fax. 04 42 13 01 29
Site internet: www.airfobep.org - e-mail : airfobep@airfobep.org
Serveur vocal 04 42 49 35 35 (selon tarification téléphonique en vigueur)



Résumé

Après la participation à la campagne pilote en 2002 et 2003, AIRFOBEP a documenté différents lieux en 2004 et 2005, grâce au soutien du Conseil Général des Bouches-du-Rhône.

Les objectifs de ces campagnes exploratoires étaient multiples :

- Evaluer les concentrations en HAP totaux et en BaP sur des campagnes spots en différents lieux du territoire d'AIRFOBEP,
- Définir les lieux prioritaires pour des campagnes de plus longues durées.
- Comparer nos résultats à ceux obtenus au niveau national pendant le programme pilote.

Au total, ce sont 37 prélèvements qui ont été effectués.

Au cours de ces campagnes, nous avons observé une grande hétérogénéité des résultats, que ce soit en un même lieu ou en des sites différents. Les conditions météorologiques ne permettent pas d'expliquer ces disparités. Le tableau suivant récapitule l'ensemble des résultats obtenus.

Sites	Berre-l'Etang	Marignane	Arles	Port Autonome de Marseille	La Mède	Martigues Les Laurons	Fos-sur-Mer	
Nb de prélèvements	8	3	6	3	5	6	6	
Moyenne BaP	1,36	1,37	1,46	4,35	2,74	2,68	0,78	
Composés majoritaires (concentration moyenne en ng/m ³ /jour)	N°1	PHE	ANT	PHE	FL	PHE	PHE	PY
		30,36	9,45	22,53	10,62	4,88	7,61	9,66
	N°2	PY	PHE	FL	ANT	FL	FL	PHE
	6,74	8,70	6,64	8,53	3,72	5,67	9,13	
	N°3	FL	B(a)A	PY	PHE	B(a)A	PY	FL
	5,72	7,54	5,17	8,52	3,40	5,1	6,00	
Fraction des HAP légers (PHE, PY, ANT, FL)	83%	53%	76%	59%	43%	48%	63%	
HAP totaux (ng/m ³ /jour)	55,2	38,9	51,3	58,1	33,9	45,1	48,5	
Typologie météorologique prépondérante	Stabilité	Fin de mistral	Vents faibles	Mistral	Mistral	Variable	Mistral	

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur l'ensemble des campagnes exploratoires

Ainsi, on peut noter que :

- Les concentrations en BaP sont très variables d'un site à l'autre et que pour 5 sites sur les 6 explorés, cette moyenne est supérieure à la valeur cible (1 ng/m³ en moyenne annuelle). Ces campagnes ont été effectuées en hiver, soit dans les conditions les plus pénalisantes concourant à des concentrations en HAP élevées. La moyenne annuelle serait plus faible.
- La concentration en HAP totaux oscille entre 38,6 et 58,1 ng/m³/jour, ce qui la situe dans la moyenne observée au niveau national [6].
- Les composés majoritaires sont les HAP les plus légers sauf sur le site de La Mède (seulement 43 %). Ils représentent jusqu'à 83 % de l'ensemble des HAP (Berre-l'Etang).

Les sites prioritaires, au vu de ces résultats et compte tenu de la densité de population sont :

Arles > Berre-l'Etang, Marignane > Martigues Les Laurons, La Mède > Fos-sur-Mer

Sommaire

I.	<i>Introduction</i>	1
II.	<i>Les sources</i>	1
III.	<i>Cadre réglementaire</i>	2
IV.	<i>Les campagnes exploratoires</i>	3
IV.1	Les objectifs	3
IV.2	Les sites de prélèvement	3
IV.3	Le déroulement des campagnes	4
V.	<i>Les résultats</i>	6
V.1.1	Le site de Berre	6
V.1.2	Le site de Marignane	9
V.1.3	Le site d'Arles	10
V.1.4	Le site du Port Autonome	12
V.1.5	Le site de La Mède	13
V.1.6	Le site de Martigues Les Laurons	15
V.1.7	Le site de Fos-sur-Mer	16
VI.	<i>Conclusion</i>	19

I. INTRODUCTION

La Quatrième Directive Fille concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux lourds a été promulguée le 15 décembre 2004. La surveillance des HAP et des métaux dans l'air ambiant devient de ce fait obligatoire. Les pays membres ont jusqu'au 15 février 2007 au plus tard pour mettre en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive.

En 2002 et 2003, AIRFOBEP a participé au programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en partenariat avec l'ADEME et l'INERIS. Cette participation a permis de documenter un site urbain, sous influence industrielle (notamment d'industries pétrochimiques) sur les concentrations en HAP pendant deux années. Le site choisi était Port-de-Bouc la Lègue [1, 2].

Les années 2004 et 2005 ont été consacrées à l'exploration de différents sites grâce au soutien du Conseil Général des Bouches-du-Rhône. Ces campagnes font l'objet du présent rapport. Un rapport spécifique a été consacré à la campagne de Lavéra qui a eu lieu de janvier à février 2006 [3].

II. LES SOURCES

Une présentation des HAP a été détaillée dans un rapport précédent [1]. Seulement certains HAP sont mesurés parmi le grand nombre de composés regroupés sous cette dénomination (cf. Figure 1).

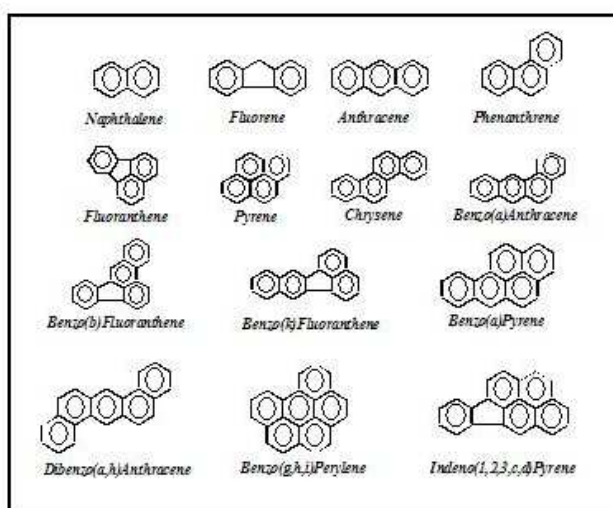


Figure 1 : Les HAP les plus classiques

Certains HAP peuvent être utilisés comme traceurs de sources. Le tableau suivant présente les HAP prédominants en fonction des différentes sources selon Masclet [4].

HAP	Abbrev.	Chauffage domestique	Véhicule à essence	Véhicule diesel	Usine engrais	Raffinerie pétrole	Centrale électrique à charbon	Usine d'incinération de déchets	Fonderie
Anthracène	ANT					*			
Benzo(a)anthracène	BaA	*			*				*
Benzo(b)fluoranthène	BbF								*
Benzo(k)fluoranthène	BkF								
Benzo(ghi)pérylène	BghiP								
Benzo(a)pyrène	BaP		*						*
Chrysène	CHR	*						*	
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA								
Fluoranthène	FL	*		*	*		*		*
Indéno(123,cd)pyrène	IP		*						
Phénanthrène	PHE			*	*	*	*	*	
Pyrène	PY	*		*		*		*	

Tableau 2 : HAP prédominants dans les émissions de différentes sources [5].

En milieu urbain, la combustion des essences est une source importante d'introduction de HAP dans l'atmosphère, parmi lesquels le benzo(a)pyrène (BaP) (50 à 100 µg par litre de carburant consommé). Les HAP sont toujours émis sous forme de mélange, avec des proportions des divers composés variables selon la source de combustion.

III. CADRE REGLEMENTAIRE

Le cadre réglementaire a fait l'objet d'une étude détaillée dans un précédent rapport [3].

Nous rappellerons simplement ici que la valeur cible pour le Benzo(a)pyrène définie dans la Quatrième Directive Fille est de 1 ng/m³.

Valeur cible* (1)	
BaP	1 ng/m ³

Tableau 3 : Valeur cible pour le BaP dans l'air ambiant.

(1) Pour le contenu total dans la fraction PM10 calculé en moyenne sur une année civile.

Le BaP est choisi comme composé représentant du risque cancérigène de tous les HAP dans l'air ambiant.

* Cf. glossaire.

IV. LES CAMPAGNES EXPLORATOIRES

IV.1 Les objectifs

Les objectifs de ces campagnes étaient multiples :

- Evaluer les concentrations en HAP totaux et en BaP sur des campagnes spots en différents lieux du territoire d'AIRFOBEP,
- Définir les lieux prioritaires pour des campagnes de plus longues durées.
- Comparer nos résultats à ceux obtenus au niveau national pendant le programme pilote.

Au total, ce sont 37 prélèvements qui ont été effectués.

IV.2 Les sites de prélèvement

Environnement des échantillonnages

Sites	Berre-l'Etang	Marignane	Arles	Port Autonome de Marseille	La Mède	Martigues Les Laurons	Fos-sur-Mer
Adresse	Stade Maurice Thorez	Maison des associations, 2 rue Lamartine	Boulevard des Lices Jardin d'été	Base arrière darse 1 Fos sur Mer	Stade municipal, Avenue Saint Médard	Martigues Clos des Pins	Caserne des pompiers
Typologie du site	urbain	urbain	urbain	industriel	industriel	industriel	urbain
Autres polluants mesurés	SO ₂ , NO _x , O ₃ , Benzène	SO ₂ , NO _x , O ₃ , CO, Benzène	SO ₂ , H ₂ S, NO _x , O ₃ , PM ₁₀	SO ₂ , H ₂ S, NO _x , O ₃ , CO, PM ₁₀	SO ₂ , H ₂ S, PM ₁₀ , Benzène	SO ₂	SO ₂ Hauteur
Année	2004	2004	2004	2005	2005	2005	2005
Dates	16,17 mars 24,25,26,29,30 novembre 1 ^{er} décembre	9,10,11 novembre	9,13,14,15,16,18 décembre	18,19,20 janvier	25,26,27,31 janvier 1 ^{er} février	3,4,6,7,8,9 février	14,15,16,17,18,21 février
Nb de prélèvements	8	3	6	3	5	6	6

Tableau 4 : Plan d'échantillonnage

Au total, 37 prélèvements de 24 heures ont été réalisés.

IV.3 Le déroulement des campagnes

Période de prélèvement

Les campagnes se sont déroulées en hiver. Les conditions sont alors les plus pénalisantes et les concentrations en HAP les plus élevées [1, 6]. Ce phénomène s'explique principalement par :

- l'augmentation des émissions avec l'apparition du chauffage domestique comme source supplémentaire,
- les processus de dégradation des HAP qui sont moins importants l'hiver,
- une plus grande stabilité des basses couches de l'atmosphère qui limite les phénomènes de dispersion, en période hivernale.



Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un préleveur haut-débit (DA-80 de Digitel de 30 m³/h) muni d'une tête PM10 (particules inférieures à 10 µm). Ces prélèvements ont été récoltés sur filtre (en fibre de quartz) et mousse (en polyuréthane).

HAP mesurés

Les 12 HAP classiques ont été mesurés sur des pas de temps journaliers.

HAP	Abréviation	Nb de noyaux benzéniques	Famille [†]
Anthracène	ANT	3	HAP léger
Benzo(a)anthracène	BaA	4	HAP lourd
Benzo(b)fluoranthène	BbF	4	HAP lourd
Benzo(k)fluoranthène	BkF	4	HAP lourd
Benzo(ghi)pérylène	BghiP	4	HAP lourd
Benzo(a)pyrène	BaP	5	HAP lourd
Chrysène	CHR	4	HAP lourd
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA	5	HAP lourd
Fluoranthène	FL	4	HAP léger
Indéno(123,cd)pyrène	IP	5	HAP lourd
Phénanthrène	PHE	3	HAP léger
Pyrène	PY	4	HAP léger

Tableau 5 : HAP mesurés

[†] Dénomination selon le LCSQA [2]

Protocole d'analyse

Le mode opératoire de l'analyse est décrit dans l'annexe III. Le BaP est choisi comme composé traceur de l'ensemble des HAP, c'est-à-dire qu'à partir de sa concentration, on peut avoir une bonne estimation des concentrations pour les autres HAP, le BaP et les HAP totaux étant a priori, bien corrélés. Ce dernier point avait été vérifié lors de la campagne pilote. Il était apparu que dans certaines conditions, sur notre périmètre, cette hypothèse n'était plus vraie. C'est pourquoi, il est pris le parti de continuer à analyser les mousses et les filtres séparément.

V. LES RESULTATS

Au travers de ces campagnes de courte durée, il s'agit d'avoir un aperçu des teneurs en un grand nombre de lieux. Il était prévu au départ 5 ou 6 prélèvements par lieu pour valider les résultats et écarter une possible contamination ou une pollution liée à des circonstances exceptionnelles. Cependant, du fait d'aléas techniques, certaines campagnes (Marignane et le Port Autonome de Marseille) ont été écourtées.

Les résultats obtenus reflètent les teneurs que l'on peut observer sur des journées aléatoires en conditions hivernales. Ils permettront de hiérarchiser ces différents lieux pour y effectuer ensuite des campagnes de plus longue durée. On ne peut, par contre, aller au-delà du simple constat et s'avancer à tirer des conclusions sur les sources potentielles ou sur les moyennes annuelles.

Tous les résultats sont présentés en annexe I.

V.1.1 Le site de Berre

Huit prélèvements ont été pratiqués à Berre-l'Etang. Les conditions météorologiques n'ont pas été très favorables puisque 4 prélèvements ont eu lieu lors de journées légèrement pluvieuses (cf. Tableau 6). Les températures sont homogènes, excepté la journée du 30 novembre 2005.

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
16/03/04	0	14,0	Stabilité
17/03/04	0	14,9	Stabilité
24/11/04	0,2	9,3	Stabilité
25/11/04	0	10,9	Stabilité
26/11/04	0	12,7	Stabilité
29/11/04	2,2	9,5	Stabilité
30/11/04	1,2	5,2	Stabilité
01/12/04	1,0	10,8	Stabilité

Tableau 6 : Pluviométrie à Aix les Milles (source Météo France) et températures à Vitrolles Réaltor

Les graphiques suivants présentent les concentrations en HAP mesurées au cours de cette campagne (Figure 2 : Concentration en HAP légers, Figure 3 : Concentration en HAP lourds).

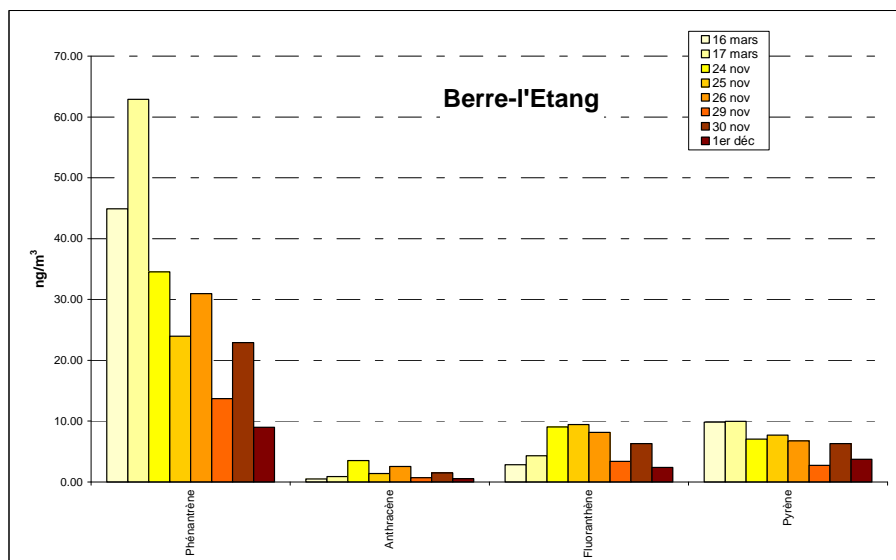


Figure 2 : Concentration en HAP légers

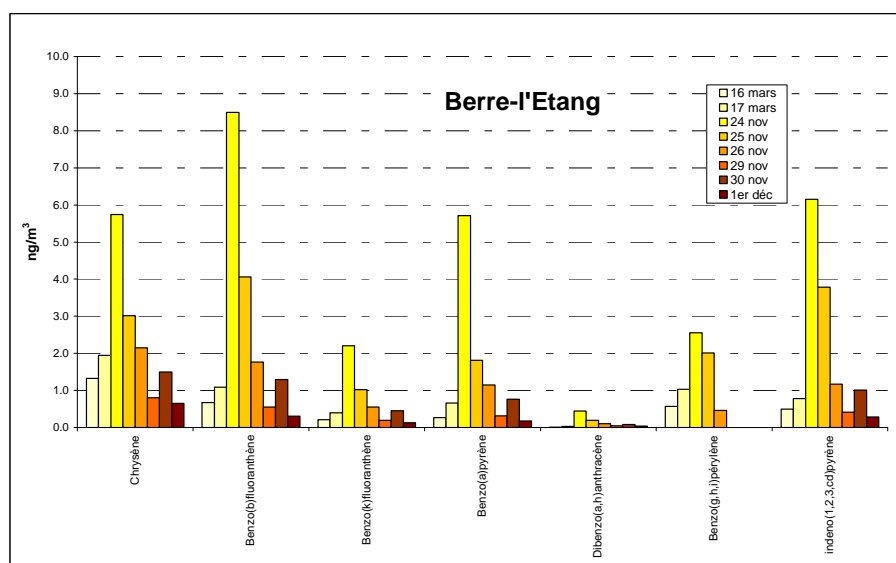


Figure 3 : Concentration en HAP lourds

Sur ces deux graphiques, deux prélèvements se singularisent : les 24 et 25 novembre 2004, avec des concentrations plus élevées en composés lourds.

La figure suivante montre les moyennes journalières obtenues pour chaque composé sur l'ensemble de la campagne.

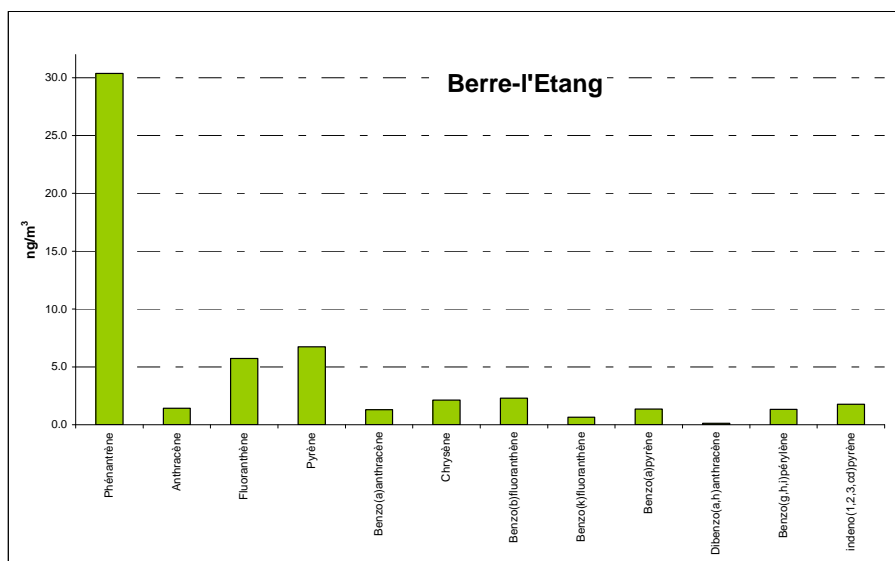


Figure 4 : Moyenne des concentrations en HAP

Les composés majoritaires sont classiquement le phénanthrène (30,36 ng/m³/jour), le fluoranthène (5,72 ng/m³/jour) et le pyrène (6,74 ng/m³/jour) [7]. Associé à l'anthracène, ces composés légers représentent en moyenne 83 % de l'ensemble des HAP, ce qui situe ces résultats dans la gamme de ce qui est observé au niveau national (75-90 %) [8]. La moyenne en BaP sur les 8 jours de prélèvement est de 1,36 ng/m³/jour. La concentration totale de HAP est en moyenne de 55,2 ng/m³/jour.

V.1.2 Le site de Marignane

Ce site est situé en plein centre ville, salle Saint-Exupéry. Trois prélèvements ont été effectués à Marignane. Aucun n'a été compromis par la pluie. Par contre cette campagne se signale par un Mistral faiblissant le 11 novembre. Les températures journalières sont très homogènes, autour de 6 °C.

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
09/11/04	0	6,8	Mistral
10/11/04	0	5,9	Mistral
11/11/04	0	6,3	Mistral faiblissant

Tableau 7 : Pluviométrie à Marignane (source Météo France) et températures à Vitrolles Réaltor

Le graphique suivant montre les concentrations en HAP mesurées au cours de cette campagne.

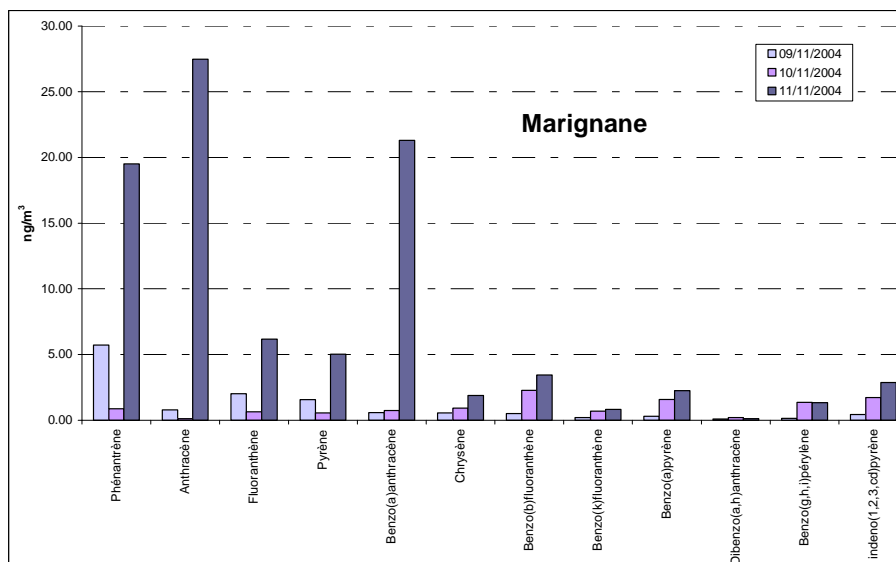


Figure 5 : Concentration en HAP

La journée du 11 novembre montre un profil fortement marqué en HAP. Les moyennes des concentrations sont indiquées dans la figure suivante.

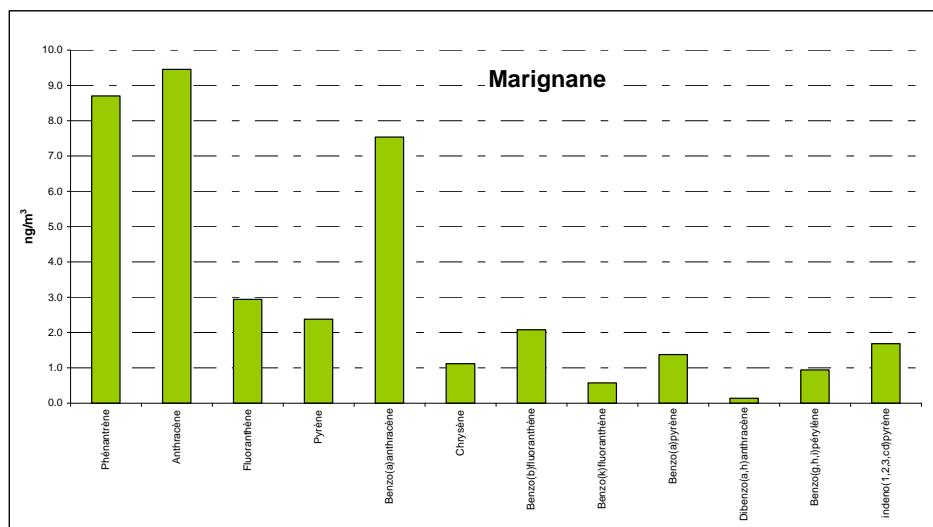


Figure 6 : Moyenne des concentrations en HAP

La moyenne journalière en anthracène est particulièrement élevée (9,45 ng/m³/jour). Il apparaît que ce résultat est fortement influencé par la journée du 11 novembre. La proportion de composés légers (phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène) est de 53 %. La concentration journalière moyenne en BaP sur ces 3 prélèvements est de 1,37 ng/m³/jour. La concentration totale de HAP est en moyenne de 38,9 ng/m³/jour.

V.1.3 Le site d'Arles

Six prélèvements ont été réalisés en Arles. Quatre journées pluvieuses ont ponctué cette campagne.

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
9/12/2004	0	9,3	Nord-est peu soutenu
13/12/2004	0	11,7	Vent d'est faible
14/12/2004	1,6	11,9	Stabilité
15/12/2004	8,8	11,2	Vent d'est faible
16/12/2004	6,2	11,2	Stabilité
18/12/2004	0,4	6,3	Mistral

Tableau 8 : Pluviométrie en Arles (source MétéoFrance) et températures à Martigues La Gatasse

Le graphique suivant indique les concentrations en HAP mesurées au cours de cette campagne.

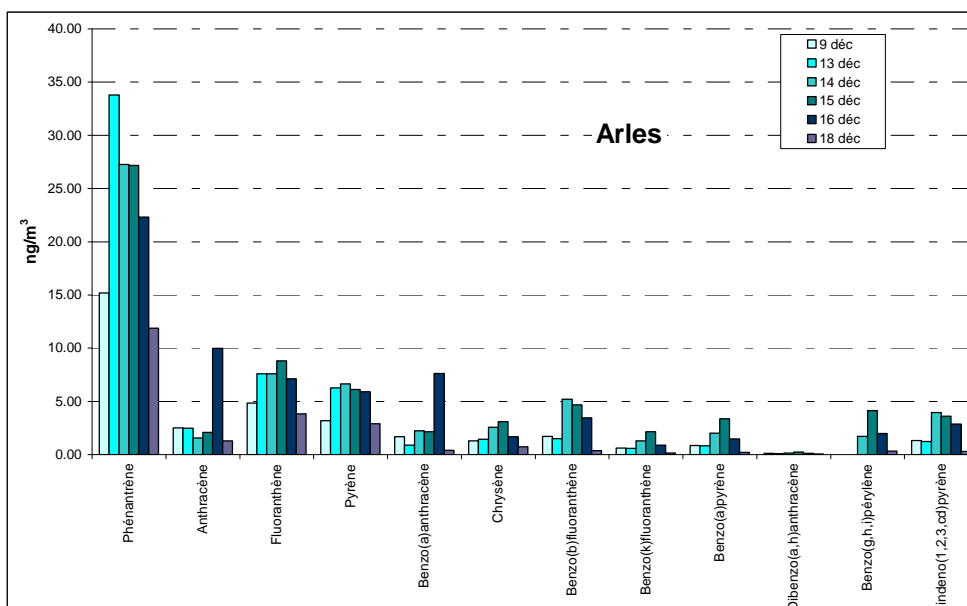


Figure 7 : Concentrations en HAP

Les journées sont relativement homogènes, excepté celle du 16 décembre, caractérisée par des concentrations élevées en anthracène et benzo(a)anthracène (respectivement 9,97 et 7,61 ng/m³/jour). Les conditions météorologiques ne permettent pas d'éclaircir cette particularité.

La figure suivante montre les moyennes obtenues pour chaque composé sur l'ensemble de la campagne.

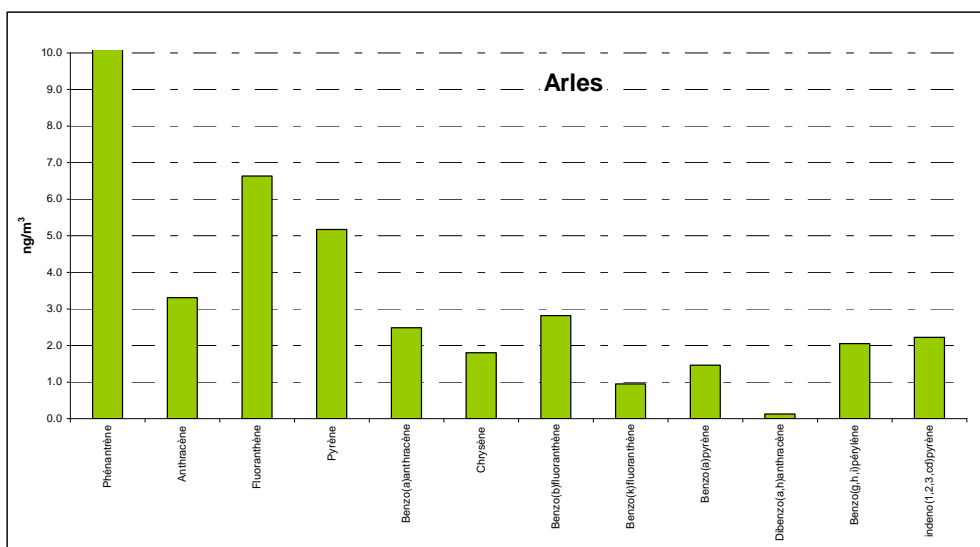


Figure 8 : Moyenne des concentrations en HAP

Les composés majoritaires sont le phénanthrène (22,93 ng/m³/jour), le fluoranthène (6,64 ng/m³/jour), et le pyrène (5,17 ng/m³/jour), typiques des sites urbains ou trafic [8]. Associé à l'anthracène, la proportion de ces composés légers est de 76%. La moyenne en BaP sur les 6 jours de prélèvements est de 1,46 ng/m³/jour. La concentration totale de HAP est en moyenne de 51,3 ng/m³/jour.

V.1.4 Le site du Port Autonome

Les prélèvements réalisés sur le site du PAM se sont inscrits dans une campagne plus générale effectuée sur ce site [9]. Trois prélèvements ont été effectués sur le site du Port Autonome de Marseille à Fos-sur-Mer.

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
18/01/2005	0,2	8,5	Début de mistral
19/01/2005	0	7,2	Mistral soutenu
20/01/2005	0	10,8	Mistral

Tableau 9 : Pluviométrie et températures à Martigues Notre-Dame des Marins

La figure suivante expose les concentrations en HAP obtenues sur ces trois prélèvements.

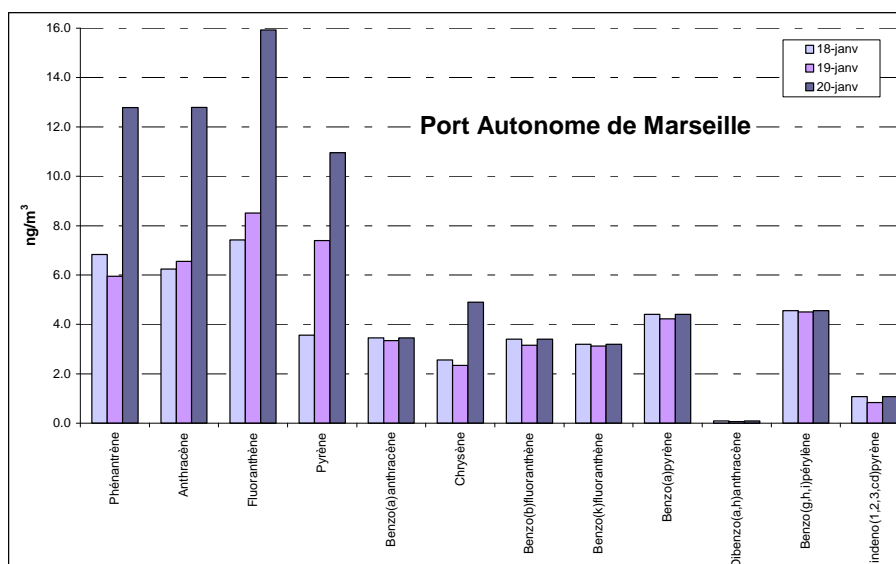


Figure 9 : Concentrations en HAP

L'échantillon du 20 janvier présente un profil remarquable, avec des concentrations plus élevées en composés légers (68 % sur cette journée, contre 59 % en moyenne sur les trois échantillons). Les moyennes des concentrations sont indiquées sur la Figure 10.

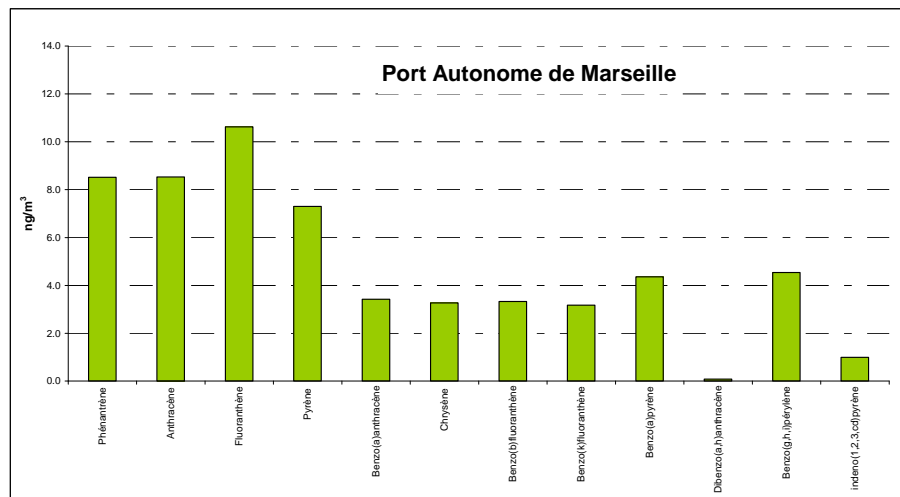


Figure 10 : Moyenne des concentrations en HAP

Les moyennes s'échelonnent entre 0,1 ng/m³/jour pour le dibenzo(a,h)anthracène et 10,62 ng/m³/jour pour le fluoranthène. Ce profil de concentration est particulier du fait des concentrations moyennes très homogènes entre les différents composés (excepté le dibenzo(a,h)anthracène), contrairement à ceux obtenus sur les autres sites. La moyenne en BaP est de 4,35 ng/m³/jour. La concentration totale de HAP est en moyenne de 58,1 ng/m³/jour.

V.1.5 Le site de La Mède

Cinq jours de prélèvements ont été réalisés sur ce site. Les conditions météorologiques de ces échantillons sont présentés dans le tableau suivant. Du Mistral (jusqu'à 17 m/s) a influencé tous ces prélèvements.

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
25/01/2005	0	1	Mistral
26/01/2005	0	0,8	Mistral
27/01/2005	0	-0,1	Mistral
31/01/2005	0	3,6	Mistral
01/02/2005	0	8,3	Mistral

Tableau 10 : Pluviométrie et température à Martigues Notre-Dame des Marins

La figure suivante montre les concentrations en HAP obtenues sur ces cinq prélèvements.

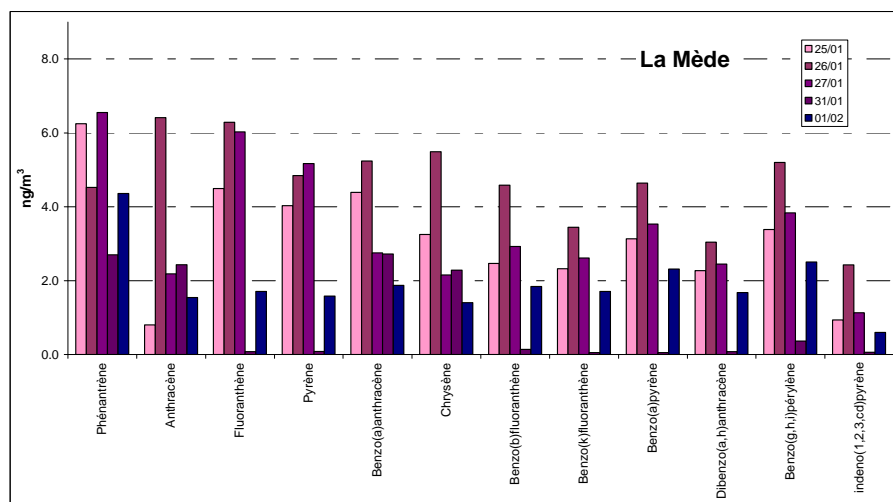


Figure 11 : Concentrations en HAP

La journée du 31 janvier 2005 diffère par des concentrations relativement faibles. Les conditions météorologiques ne permettent pas d'expliquer cet échantillon.

Les moyennes des concentrations sont indiquées sur la Figure 12.

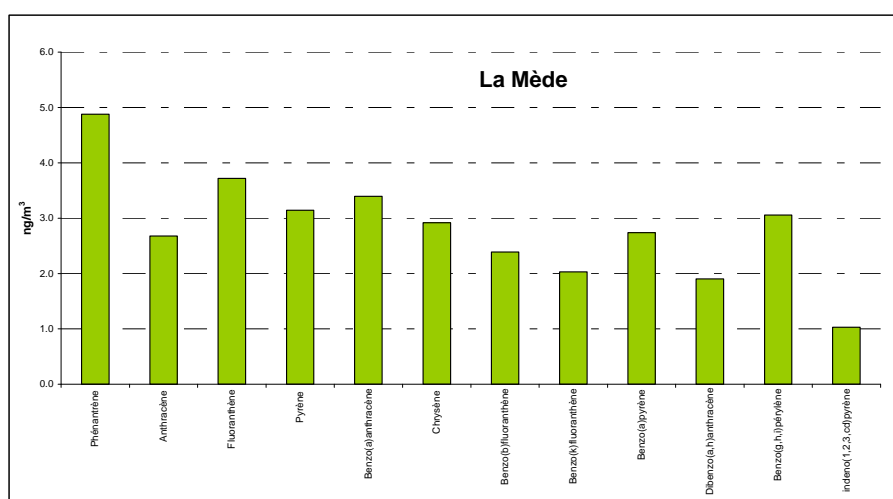


Figure 12 : Moyenne des concentrations en HAP

Les concentrations moyennes journalières sont, sur ce site, assez faibles. Elles s'échelonnent entre 1,03 ng/m³/jour pour l'indeno(1,2,3,cd)pyrène et 4,88 ng/m³/jour pour le phénanthrène. La moyenne en BaP est de 2,74 ng/m³/jour. La concentration totale de HAP est en moyenne de 33,92 ng/m³/jour.

V.1.6 Le site de Martigues Les Laurons

Cinq prélèvements ont été pratiqués sur ce site. Les conditions météorologiques de ces échantillons sont présentés dans le tableau suivant.

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
03/02/2005	0	5,7	Fin de mistral
04/02/2005	0	6,7	Sud est soutenu
06/02/2005	0,1	6,7	Sud est
07/02/2005	0	6,9	Est assez faible
08/02/2005	0	7,8	Est assez faible
09/02/2005	0	7,8	Début de mistral

Tableau 11 : Pluviométrie à Martigues Notre-Dame des Marins et température à Martigues La Gatasse

La figure suivante montre les concentrations en HAP obtenues sur ces cinq prélèvements.

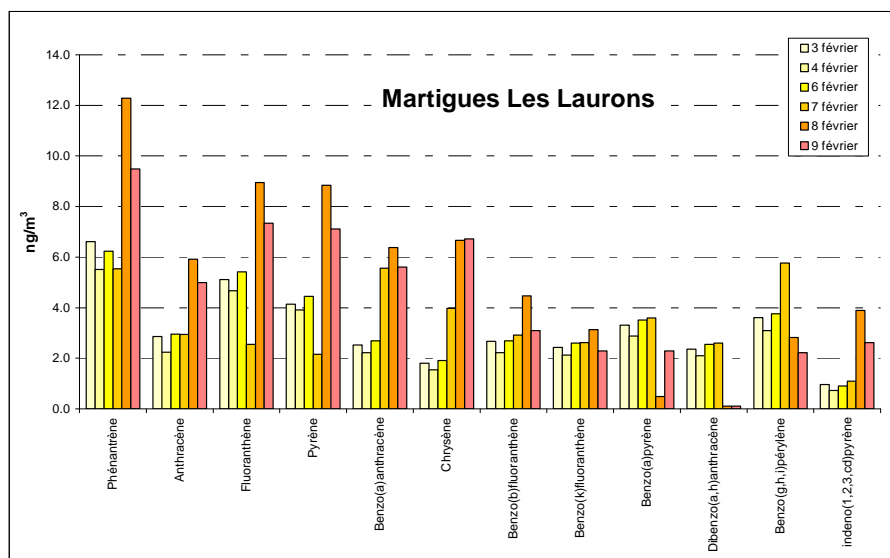


Figure 13 : Concentrations en HAP

Les journées du 8 et du 9 février montrent des concentrations plus soutenues en HAP à 3 ou 4 cycles (du phénanthrène jusqu'au chrysène) et en indeno(1,2,3,cd)pyrène. Ces deux profils sont assez proches, pourtant les conditions météorologiques sont radicalement différentes. A l'opposé les conditions météorologiques du 8 février étaient comparables à celle du 7, pourtant les profils sont discordants.

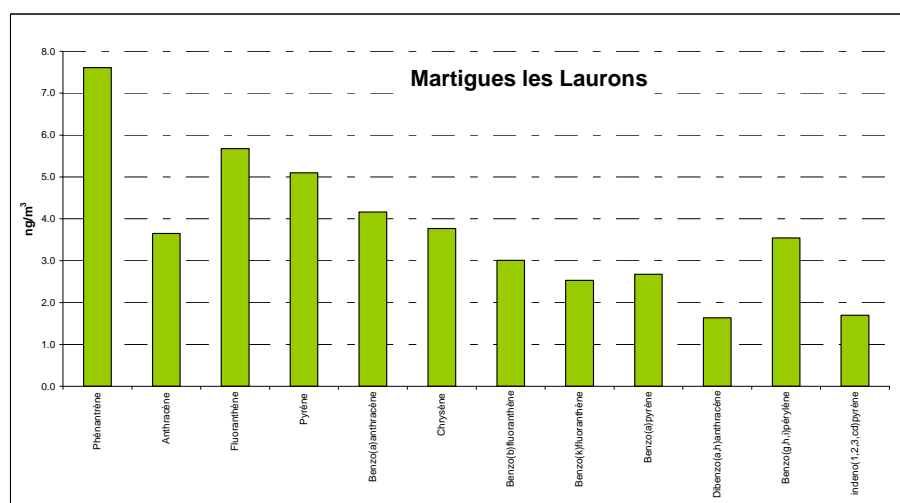


Figure 14 : Moyenne des concentrations en HAP

La concentration moyenne journalière en BaP est de 2,68 ng/m³/jour sur ces 5 échantillons. Les concentrations oscillent entre 1,63 ng/m³/jour pour le dibenzo(a,h)anthracène et 7,61 ng/m³/jour pour le phénanthrène. La proportion des composés légers n'est que de 48 % en moyenne. La concentration totale de HAP est en moyenne de 45,1 ng/m³/jour.

V.1.7 Le site de Fos-sur-Mer

Six échantillons ont été prélevés sur le site de Fos-sur-Mer. Cette campagne a été fortement influencée par le mistral (cf. Tableau 12).

Dates	Pluviométrie (mm)	Température moyenne (°C)	Typologie météorologique
14/02/2005	0	5,9	Mistral très soutenu
15/02/2005	0	4,7	Mistral
16/02/2005	0	3,9	Mistral
17/02/2005	0	3,2	Mistral
18/02/2005	0	3,5	Mistral faiblissant
21/02/2005	0	3,8	Mistral renforcé

Tableau 12 : Pluviométrie et température à Martigues Notre-Dame des Marins

Les concentrations en HAP obtenues sur ces six prélèvements sont exposées sur la figure suivante.

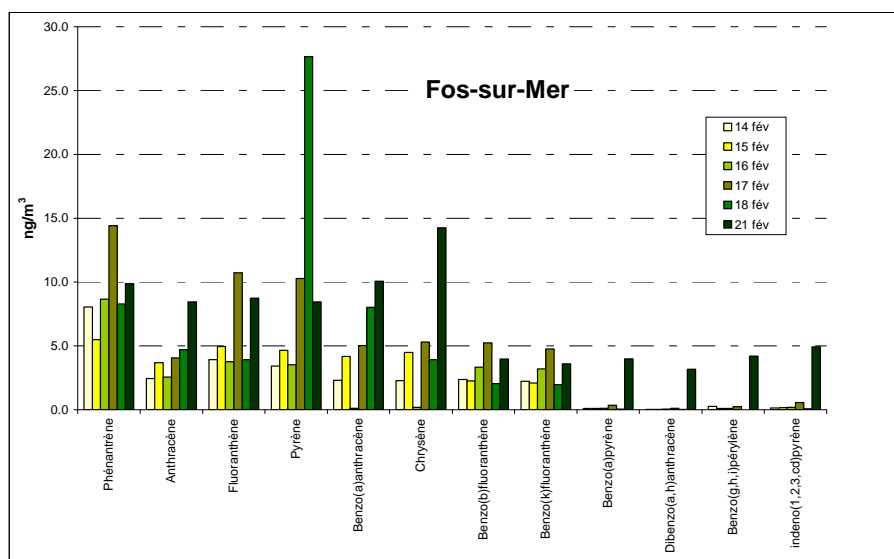


Figure 15 : Concentrations en HAP

La journée du 18 février se distingue par un profil très spécifique et une concentration atypique en pyrène. La journée du 17 février montre des concentrations élevées en composés légers. La journée du 21 février quant-à elle, se singularise par des concentrations élevées en composés lourds. Bien que les conditions météorologiques soient relativement constantes sur toute la campagne, les résultats sont très hétérogènes d'une journée à l'autre. Cette disparité illustre bien la multiplicité des sources de HAP et la difficulté à les identifier.

Les moyennes des concentrations sont représentées sur la figure suivante.

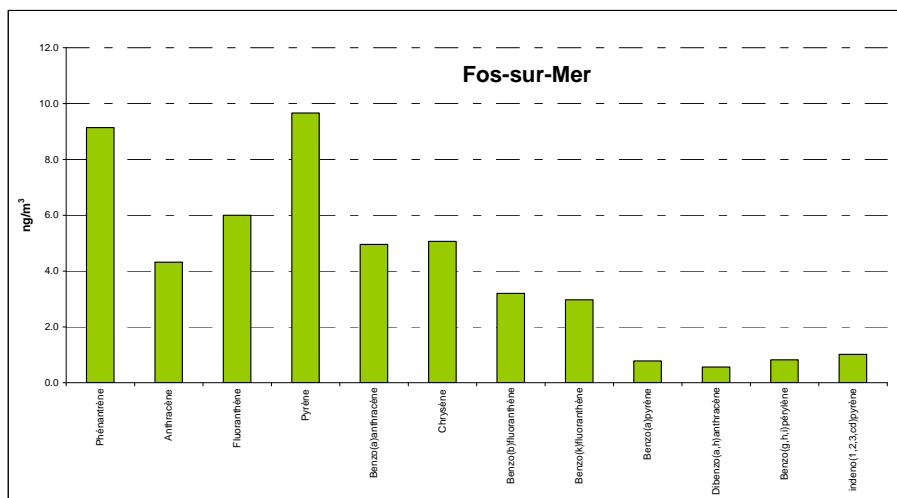


Figure 16 : Moyenne des concentrations en HAP

Les composés prépondérants sont le pyrène, le phénanthrène et le fluoranthène (respectivement 9,66 ng/m³/jour, 9,13 ng/m³/jour et 6,00 ng/m³/jour). La moyenne en pyrène est fortement influencée par la journée du 18 février. La proportion de composés légers est de 63 % en moyenne. La concentration en BaP est de 0,78 ng/m³ en moyenne journalière sur ces 6 échantillons. La concentration totale de HAP est, elle, en moyenne de 48,5 ng/m³/jour.

VI. CONCLUSION

L'ensemble de ces campagnes exploratoires réalisées sur les années 2004 et 2005 permet d'avoir un bon aperçu des concentrations en HAP sur le périmètre d'agrément d'AIRFOBEP. L'objectif de ces campagnes était de déterminer les lieux les plus critiques pour y effectuer des campagnes de plus longues durées. La stratégie adoptée consistait à effectuer ces prélèvements en hiver dans les conditions les plus favorables à la stagnation des polluants.

Au cours de ces campagnes, nous avons observé une grande hétérogénéité des résultats, que ce soit en un même lieu ou en des sites différents. Les conditions météorologiques ne permettent pas d'expliquer ces disparités. Le tableau suivant récapitule l'ensemble des résultats.

Sites	Berre-l'Etang	Marignane	Arles	Port Autonome de Marseille	La Mède	Martigues Les Laurons	Fos-sur-Mer	
Nb de prélèvements	8	3	6	3	5	6	6	
Moyenne BaP	1,36	1,37	1,46	4,35	2,74	2,68	0,78	
Composés majoritaires (concentration moyenne en ng/m ³ /jour)	N°1	PHE	ANT	PHE	FL	PHE	PHE	PY
		30,36	9,45	22,53	10,62	4,88	7,61	9,66
	N°2	PY	PHE	FL	ANT	FL	FL	PHE
		6,74	8,70	6,64	8,53	3,72	5,67	9,13
	N°3	FL	B(a)A	PY	PHE	B(a)A	PY	FL
		5,72	7,54	5,17	8,52	3,40	5,1	6,00
Fraction des HAP légers (PHE, PY, ANT, FL)	83%	53%	76%	59%	43%	48%	63%	
HAP totaux (ng/m ³ /jour ³)	55,2	38,9	51,3	58,1	33,9	45,1	48,5	
Typologie météorologique prépondérante	Stabilité	Fin de mistral	Vents faibles	Mistral	Mistral	Variable	Mistral	

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur l'ensemble des campagnes exploratoires.

Ainsi, on peut noter que :

- Les concentrations en BaP sont très variables d'un site à l'autre et que pour 5 sites sur les 6 explorés, cette moyenne est supérieure à la valeur cible (1 ng/m³ en moyenne annuelle). Ces campagnes ont été effectuées en hiver, soit dans les conditions les plus pénalisantes concourant à des concentrations en HAP élevées. La moyenne annuelle serait plus faible.
- La concentration en HAP totaux oscille entre 38,6 et 58,1 ng/m³/jour, ce qui la dans la moyenne observée au niveau national [6].
- Les composés majoritaires sont les HAP les plus légers sauf sur le site de La Mède (seulement 43 %). Ils représentent jusqu'à 83 % de l'ensemble des HAP (Berre-l'Etang).

Les sites prioritaires, au vu de ces résultats et compte tenu de la densité de population sont :

Arles > Berre-l'Etang, Marignane > Martigues Les Laurons , La Mède > Fos-sur-Mer



ANNEXES

ANNEXE I

Résultats obtenus (filtres + mousses)

(en ng/m ³)	Berre l'Etang								moyenne
	16/03/04	17/03/04	24/11/04	25/11/04	26/11/04	29/11/04	30/11/04	01/12/04	
Phénanthrène	44.89	62.90	34.52	23.98	30.95	13.69	22.92	9.00	30.36
Anthracène	0.48	0.90	3.51	1.37	2.52	0.70	1.51	0.57	1.44
Fluoranthène	2.82	4.30	9.01	9.42	8.16	3.39	6.28	2.36	5.72
Pyrène	9.80	9.99	7.03	7.67	6.73	2.71	6.30	3.71	6.74
Benzo(a)anthracène	0.19	0.45	4.74	1.95	1.36	0.43	0.94	0.38	1.31
Chrysène	1.33	1.94	5.74	3.02	2.15	0.81	1.50	0.65	2.14
Benzo(b)fluoranthène	0.68	1.09	8.49	4.06	1.77	0.55	1.30	0.31	2.28
Benzo(k)fluoranthène	0.21	0.40	2.21	1.03	0.55	0.20	0.46	0.13	0.65
Benzo(a)pyrène	0.27	0.66	5.71	1.81	1.15	0.31	0.76	0.18	1.36
Dibenzo(a,h)anthracène	0.01	0.03	0.45	0.19	0.10	0.05	0.08	0.04	0.12
Benzo(g,h,i)pérylène	0.57	1.04	2.55	2.01	0.47				1.33
indeno(1,2,3,cd)pyrène	0.49	0.78	6.15	3.78		0.42	1.01	0.29	1.76
Somme HAP	61.74	84.47	90.11	60.29	57.07	23.27	43.06	17.62	
prop composés légers	0.94	0.92	0.60	0.70	0.85	0.88	0.86	0.89	0.83

(en ng/m ³)	Marignane			
	09/11/2004	10/11/2004	11/11/2004	moyenne
Phénanthrène	5.72	0.86	19.51	8.70
Anthracène	0.78	0.10	27.47	9.45
Fluoranthène	2.02	0.63	6.18	2.94
Pyrène	1.56	0.55	5.02	2.38
Benzo(a)anthracène	0.58	0.74	21.31	7.54
Chrysène	0.54	0.93	1.89	1.12
Benzo(b)fluoranthène	0.51	2.28	3.43	2.08
Benzo(k)fluoranthène	0.20	0.68	0.82	0.57
Benzo(a)pyrène	0.29	1.58	2.25	1.37
Dibenzo(a,h)anthracène	0.08	0.20	0.12	0.13
Benzo(g,h,i)pérylène	0.14	1.36	1.33	0.94
indeno(1,2,3,cd)pyrène	0.44	1.73	2.87	1.68
somme HAP	12.86	11.64	92.21	38.91
prop composés légers	0.78	0.18	0.63	0.53

(en ng/m ³)	Arles							moyenne
	09/12/04	13/12/04	14/12/04	15/12/04	16/12/04	18/12/04		
Phénanthrène	15.19	33.78	27.26	27.16	22.31	11.88	22.93	
Anthracène	2.51	2.47	1.57	2.07	9.97	1.27	3.31	
Fluoranthène	4.84	7.60	7.60	8.82	7.13	3.83	6.64	
Pyrène	3.19	6.27	6.63	6.12	5.91	2.92	5.17	
Benzo(a)anthracène	1.68	0.90	2.23	2.15	7.61	0.38	2.49	
Chrysène	1.29	1.45	2.57	3.09	1.69	0.73	1.80	
Benzo(b)fluoranthène	1.70	1.51	5.20	4.69	3.46	0.35	2.82	
Benzo(k)fluoranthène	0.62	0.60	1.30	2.14	0.90	0.15	0.95	
Benzo(a)pyrène	0.87	0.83	2.02	3.37	1.47	0.21	1.46	
Dibenzo(a,h)anthracène	0.11	0.09	0.15	0.24	0.13	0.07	0.13	
Benzo(g,h,i)pérylène			1.72	4.15	1.98	0.35	2.05	
indeno(1,2,3,cd)pyrène	1.33	1.23	3.95	3.61	2.89	0.32	2.22	
somme HAP	33.330	56.722	62.186	67.614	65.451	22.456	51.29	
prop composés légers	0.77	0.88	0.69	0.65	0.69	0.89	0.76	

Port Autonome de Marseille				
(en ng/m ³)	18/01/05	19/01/05	20/01/05	moyenne
Phénanthrène	6.8	5.9	12.8	8.52
Anthracène	6.2	6.6	12.8	8.53
Fluoranthène	7.4	8.5	15.9	10.62
Pyrène	3.6	7.4	11.0	7.30
Benzo(a)anthracène	3.5	3.3	3.5	3.42
Chrysène	2.6	2.3	4.9	3.27
Benzo(b)fluoranthène	3.4	3.2	3.4	3.32
Benzo(k)fluoranthène	3.2	3.1	3.2	3.17
Benzo(a)pyrène	4.4	4.2	4.4	4.35
Dibenzo(a,h)anthracène	0.1	0.1	0.1	0.08
Benzo(g,h,i)pérylène	4.6	4.5	4.6	4.54
indeno(1,2,3,cd)pyrène	1.1	0.8	1.1	1.00
somme HAP	46.8	50.0	77.5	58.11
prop composés légers	0.51	0.57	0.68	0.59

La Mède						
	25/01/05	26/01/05	27/01/05	31/01/05	01/02/05	moyenne
Phénanthrène	6.2	4.5	6.6	2.7	4.4	4.88
Anthracène	0.8	6.4	2.2	2.4	1.5	2.68
Fluoranthène	4.5	6.3	6.0	0.1	1.7	3.72
Pyrène	4.0	4.8	5.2	0.1	1.6	3.14
Benzo(a)anthracène	4.4	5.2	2.8	2.7	1.9	3.40
Chrysène	3.3	5.5	2.2	2.3	1.4	2.92
Benzo(b)fluoranthène	2.5	4.6	2.9	0.1	1.8	2.39
Benzo(k)fluoranthène	2.3	3.4	2.6	0.1	1.7	2.03
Benzo(a)pyrène	3.1	4.6	3.5	0.1	2.3	2.74
Dibenzo(a,h)anthracène	2.3	3.0	2.4	0.1	1.7	1.90
Benzo(g,h,i)pérylène	3.4	5.2	3.8	0.4	2.5	3.06
indeno(1,2,3,cd)pyrène	0.9	2.4	1.1	0.1	0.6	1.03
somme HAP	37.7	56.1	41.3	11.1	23.1	33.88
prop composés légers	0.41	0.39	0.48	0.48	0.40	0.43

Martigues Les Laurons							
	3 février	4 février	6 février	7 février	8 février	9 février	moyenne
Phénanthrène	6.6	5.5	6.2	5.5	12.3	9.5	7.61
Anthracène	2.9	2.2	3.0	2.9	5.9	5.0	3.65
Fluoranthène	5.1	4.7	5.4	2.5	9.0	7.3	5.67
Pyrène	4.1	3.9	4.4	2.2	8.8	7.1	5.10
Benzo(a)anthracène	2.5	2.2	2.7	5.6	6.4	5.6	4.16
Chrysène	1.8	1.5	1.9	4.0	6.7	6.7	3.77
Benzo(b)fluoranthène	2.7	2.2	2.7	2.9	4.5	3.1	3.01
Benzo(k)fluoranthène	2.4	2.1	2.6	2.6	3.1	2.3	2.53
Benzo(a)pyrène	3.3	2.9	3.5	3.6	0.5	2.3	2.68
Dibenzo(a,h)anthracène	2.4	2.1	2.5	2.6	0.1	0.1	1.63
Benzo(g,h,i)pérylène	3.6	3.1	3.8	5.8	2.8	2.2	3.54
indeno(1,2,3,cd)pyrène	1.0	0.7	0.9	1.1	3.9	2.6	1.70
somme HAP	38.4	33.2	39.6	41.3	64.0	53.9	45.05
prop composés légers	0.49	0.49	0.48	0.32	0.56	0.54	0.48

Fos-sur-Mer							
	14/02/05	15/02/05	16/02/05	17/02/05	18/02/05	21/02/05	moyenne
Phénanthrène	8.0	5.5	8.7	14.4	8.3	9.9	9.13
Anthracène	2.4	3.7	2.6	4.1	4.7	8.4	4.32
Fluoranthène	3.9	5.0	3.8	10.7	3.9	8.7	6.00
Pyrène	3.4	4.6	3.5	10.3	27.7	8.5	9.66
Benzo(a)anthracène	2.3	4.2	0.1	5.0	8.0	10.1	4.95
Chrysène	2.3	4.5	0.2	5.3	3.9	14.3	5.07
Benzo(b)fluoranthène	2.4	2.2	3.3	5.2	2.0	4.0	3.20
Benzo(k)fluoranthène	2.2	2.1	3.2	4.8	2.0	3.6	2.98
Benzo(a)pyrène	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	4.0	0.78
Dibenzo(a,h)anthracène	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	3.2	0.57
Benzo(g,h,i)pérylène	0.3	0.1	0.1	0.2	0.0	4.2	0.82
indeno(1,2,3,cd)pyrène	0.1	0.2	0.2	0.6	0.1	4.9	1.01
somme HAP	27.6	32.2	25.8	61.1	60.7	83.7	48.49
prop composés légers	0.65	0.58	0.72	0.65	0.73	0.42	0.63

ANNEXE II

Protocole expérimental : analyse des HAP

1. Site de mesures : Port-de-Bouc La Lègue, Lavéra .

2. Equipements de mesure

Le prélèvement des HAP est effectué par un appareil de marque « Digital DA80 » (débit de 30 m³/h) avec une tête PM10 .

3. Médias filtrants, des supports de filtres et de cartouches en verre

- Filtre en microfibre de quartz QMA.
- Mousses en polyuréthane Φ 75 mm.

4. Conditionnement et installation des médias filtrants

4.1 Conditionnement

Les médias filtrants seront conditionnés selon le protocole suivant :

- 1) Avant chaque conditionnement, le four sera chauffé à vide à 900°C pendant 2 heures.
- 2) Les filtres sont placés dans un four à 500°C pendant une nuit ou 10 heures environ.
- 3) Les mousses en polyuréthane sont conditionnées pendant 24 heures au Soxhlet dans du dichlorométhane de qualité HPLC.
- 4) Après conditionnement, les mousses sont retirées du Soxhlet et enveloppées légèrement de papier aluminium puis mises dans un sac en plastique fermé hermétiquement et placé au réfrigérateur.
- 5) Avant le prélèvement, les filtres et les mousses sont emballés dans de l'aluminium et placés dans un sac plastique fermé hermétiquement pour être stockés au réfrigérateur.

Remarques :

- Les filtres et les mousses se préparent de la même façon, que ce soit pour un prélèvement ou pour un blanc de terrain.
- Le conditionnement sera réalisé pour 2 prélèvements successifs (soit 4 sites à préparer et un blanc de terrain).
- Après prélèvement, les filtres seront emballés dans du papier aluminium, placés dans un sac plastique puis stockés au réfrigérateur. Ils sont extraits au maximum 48 heures après la fin du prélèvement.

Ce traitement des médias sera réalisé préalablement à chaque prélèvement. Le délai de stockage de ces médias préparé est de 2 semaines.

4.2 Echantillonnage

Les prélèvements seront réalisés pendant 24 heures. Les échantillons seront disposés entre 9 et 12 heures. La récupération des échantillons prélevés sera opérée dans un délai maximum de 24 heures après la fin du prélèvement pour limiter les pertes de HAP et leur évolution chimique.

5. Conditions d'extraction

Les conditions d'extraction sont les suivantes :

Avant la première utilisation, toute la verrerie devra être passée au four à 500°C.

- Les filtres et les mousses sont extraits au dichlorométhane (recouvrir les filtres et les mousses de solvants) pendant 30 minutes aux ultrasons. L'extraction est répétée une 2^{ème} fois pendant 5 minutes.
- Les mousses sont ensuite rincées 2 fois au dichlorométhane et le solvant récupéré par pression sur Buchner.
- Le solvant est ensuite distillé sous pression réduite, à l'aide d'un évaporateur rotatif, jusqu'à ce qu'il reste environ 10 mL dans le ballon.
- L'échantillon est alors filtré sur membrane (Millipore 0.5µm).
- Le produit est alors récupéré dans un flacon ambré de 15 mL, et le solvant est éliminé sous flux d'azote jusqu'à ce qu'il reste environ 1 mL de dichlorométhane.
- On ajoute alors 1,5 ml d'acétonitrile à chaque échantillon.
- L'échantillon est à nouveau placé sous flux d'azote pour éliminer le reste de dichlorométhane.
- Les échantillons sont ensuite récupérés dans des flacons de 2 mL préalablement pesés.
- Les extraits sont alors pesés et emballés dans du papier aluminium.
- Ils sont ensuite conservés au réfrigérateur jusqu'à leur analyse et pour une durée de 1 mois maximum.

Remarque : Les extraits sont pesés avant leur mise au réfrigérateur et le seront à nouveau avant d'effectuer l'analyse afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de perte de masse.

L'extraction sera réalisée dans un délai de 72 heures au plus après la fin de l'échantillonnage.

6. Stockage de l'extrait

L'extrait sera stocké au réfrigérateur, avant analyse, pendant une durée de 1 mois. Pesée de l'extrait pour évaluer les pertes éventuelles de solvant pendant le stockage (protocole pesé et précision).

7. Conditions d'analyse et délais

Les composés extraits seront analysés par une chaîne HPLC/Fluorimétrie décrites ci-après :

Matériel

- Pompe à gradient de marque VARIAN
- Détecteur fluorimètre VARIAN 9075
- Logiciel d'acquisition BORWIN
- Bain thermostaté à 32°C
- Colonne SUPELCOSIL LC-PAH 25 cm * 4,6 mm id ; 5µm de granulométrie.

Produits et réactifs

- Acétonitrile de qualité HPLC
- Eau distillée

Mode opératoire

- Nettoyage de la colonne : injections d'acétonitrile (2 injections minimum).

Condition HPLC :

- Volume injecté : 20 µl
- Gradient d'élution : acétonitrile/eau 40/60 à 100/0 en 30 minutes
- Débit éluant : 1,5 mL/min
- Température de la colonne : 32°C

Traitement des données

Les chromatogrammes sont traités par le logiciel BORWIN.

Les seuils de détection en phase liquide:

	Abréviation	Seuil de détection (ng/ml)
Benzo-a-pyrène	BaP	1,08
Benzo-a-anthracene	BaA	1,56
Benzo-b-Fluoranthene	BbF	1,27
Benzo-k-Fluoranthene	BkF	0,1
Benzo-j-Fluoranthene (à faire suivant les résultats du labo)	BjF	
Indenopyrene	IP	4,42

Dibenzo-a,h-anthracene	DBahA	1,97
Fluoranthene	FL	3,49
Anthracene	Ant	0,40
Phenanthrene	PHE	0,91
Pyrene	PY	0,29
Chrysene	CHR	1,18
Benzo-g,h,i-Pyrene	B(ghi)P	3,03

Les analyses seront réalisées selon le planning précisé en fin d'annexe, soit :

1^{er} mois : 8 échantillons (4 filtres et 4 mousses), 2 blancs « Transport » et 1 blanc labo.

Les mois suivants : 8 échantillons (4 filtres et 4 mousses) et 2 blancs « Transport ».

8. Protocole qualité

8.1 Test des média filtrants

Les filtres sont acquis pour l'ensemble des participants par l'INERIS et les lots sont testés.

8.2 Blanc Laboratoire et Blanc de Terrain

Blanc de Laboratoire : Après conditionnement des mousses et des Filtres, on applique la méthode analytique complète (extraction, évaporation et analyse) à un filtre et une paire de mousses.

Blanc de Terrain : Il s'agit de faire subir à un filtre et une paire de mousses le même trajet que les échantillons pour repérer des éventuelles contaminations lors du transport et du stockage de ceux ci.

8.3 Rendement de la chaîne analytique (de l'évaporation à l'analyse)

Ajout de 2 étalons après l'extraction. Cet étalon va nous permettre d'induire 1 facteur correctif.

Glossaire

- AC** : Acénaphthène
- ACE** : Acénaphthylène
- ANT** : Anthracène
- B(a)A** : Benzo(a)anthracène
- BaP** : Benzo(a)pyrène
- B(b)F** : Benzo(b)fluoranthène
- B(e)P** : Benzo(e)pyrène
- B(ghi)P** : Benzo(g,h,i)perylène
- B(k)F** : Benzo(k)fluoranthène
- CG/GC** : Chromatographie en phase gazeuse
- CHR** : Chrysène
- COR** : Coronène
- DB(ah)A** : Dibenzo (a,h)anthracène
- Dépôt total ou global** : Masse totale de polluants qui est transférée de l'atmosphère aux surfaces (c'est-à-dire, sol, végétation, eau, bâtiments, etc.) sur une zone donnée dans une période donnée.
- EPA** : Environmental Protection Agency
- FID** : Détecteur à Ionisation de Flamme
- FL** : Fluoranthène
- FLN** : Fluorène
- HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
- HPLC** : Chromatographie en phase liquide à haute performance
- IARC** : Centre International de Recherche sur le Cancer
- INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
- IP** : Indeno(1,2,3-cd)pyrène
- ISO** : the International Organization for Standardization
- MS/SM** : spectrométrie de masse
- NAP** : Naphtalène
- NIST** : National Institute of Standards and technology
- PE** : Perylène
- PHE** : Phénanthrène
- PM10** : matière particulaire de taille inférieure à 10 µm
- PY** : Pyrène
- Seuil d'évaluation supérieur** : Niveau en-dessous duquel, conformément à l'article 6, paragraphe 3, de la directive 96/92/CE, une combinaison de mesures et de techniques de modélisation peut être employée pour évaluer la qualité de l'air ambiant.
- Seuil d'évaluation inférieur** : Niveau en-dessous duquel, conformément à l'article 6, paragraphe 4, de la directive 96/62/CE, seules les techniques de modélisation ou d'estimation objective doivent être employées pour évaluer la qualité de l'air ambiant

Valeur cible : Concentration dans l'air ambiant fixée dans le but d'éviter de prévenir ou de réduire les effets nuisibles pour la santé des personnes et l'environnement qu'il convient, si possible, de respecter dans un délai donné.

UV : Ultra-Violet

Bibliographie

- [1] AIRFOBEP, *Participation au programme pilote de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*, septembre 2004.
- [2] LCSQA, Leoz E., *Bilan du programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Ineris, novembre 2004.
- [3] AIRFOBEP, *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : campagnes exploratoires à Lavéra*, septembre 2006.
- [4] Masclet P., Nikolau K. et Mouvier G., *Identification des sources d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques particulières dans l'atmosphère urbaine*. In physico-chemical behavior of atmospheric pollutant. Proceeding of the third European Symposium held in Varese Italy, 10-12 avril 1984, 616-626.
- [5] LCSQA, Leoz E., *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP)*, Ineris, décembre 2000.
- [6] LCSQA, Leoz E., *Caractérisations des zones non couvertes par le programme pilote HAP : Campagne hivernale en Isère*, Ineris, novembre 2005.
- [7] LCSQA, Leoz E., *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP)*, Ineris, décembre 2000.
- [8] LCSQA, Leoz E., *Programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Ineris, décembre 2003.
- [9] AIRFOBEP, *Evaluation de la qualité de l'air dans la zone du Port Autonome de Marseille à Fos-sur-Mer*, février 2006.