Qualité de l'air

Plan de surveillance du mercure Gazeux

Dans la région de l'étang de Berre et l'Ouest des Bouches-du-Rhône



www.airpaca.org



SOMMAIRE

SC	OMMAIRE		2
In		résentation de l'étude	
1	-	cumentaire et réglementaire	
	1.1	Les émissions	
	1.1.1	Données CITEPA	
	1.1.2	Données de l'inventaire des émissions Air PACA, 2010	5
	1.1.3	Données DREAL :	6
	1.1.4	Cartographie	6
	1.2	La règlementation	
	1.2.1	Valeurs de références	7
	1.2.2	Mesures de réduction	7
2	Stratégie de	e mesure	8
	2.1	Données d'entrée pour la stratégie de mesure	
	2.1.1	Modélisation de la concentration de mercure dans l'air ambiant	
	2.1.2	Zone d'investigation	9
	2.1.3	Moyens de mesure	9
	2.2	Stratégie de mesure	9
	2.2.1	Stratégie déployée dans la campagne de mesure	9
	2.2.2	Planification	9
3	Campagne (de mesure – Planification et réalisation	10
	3.1	Métrologie	
	3.1.1	Mesure automatique	. 10
	3.1.2	Mesure intégrée	. 10
	3.2	Sites de prélèvement	11
	3.2.1	Description des sites de prélèvement	
	3.3	Planification des prélèvements	
	3.3.1	Représentativité temporelle	. 11
4			
	4.1	Niveaux de concentration	
	4.1.1	Concentration moyenne annuelle sur l'ensemble des sites de mesure	
	4.1.2	Incertitudes de mesure	
	4.2	Mesures sur le site de Lavéra	
	4.2.1	Concentrations moyennes horaires	
	4.2.2	Série temporelle et répartition saisonnière	
	4.2.3	Rose de pollution	. 15
	4.2.4	Concentration sous les vents des sources d'émission :	. 16
	4.3	Synthèse et discussions des résultats	17
	4.4	Perspectives	
	4.5	Bibliographie	
	4.6	Annexe 1 : Incertitudes de mesure	
	4.7	Annexe 2 : Données sanitaires sur le mercure	22

Introduction et présentation de l'étude

Plan de surveillance du mercure Gazeux « HgG »

La réduction des polluants toxiques dans l'air : un objectif du Plan National Santé Environnement (PNSE)

La réduction des substances toxiques est une priorité du Plan National Santé Environnement (PNSE) prévu par le Grenelle de l'Environnement. Concernant le mercure, on peut lire dans Engagement n° 138 : « Réduire de *30* % d'ici à 2013 les émissions dans *l'air* et dans l'eau de *6 substances toxiques :*

Le mercure, l'arsenic, les HAP, le benzène, le perchloréthylène et les PCB/dioxines »

Un plan de surveillance du mercure gazeux dans la zone de l'Etang de Berre

Le mercure fait partie des substances toxiques visées par le PNSE. Les émissions de mercure dans la région PACA représentaient 8.8% (362 kg/an en 2012) des émissions totales en France (source Inventaire PACA 2012 (Version 2014) et CITEPA). Plusieurs sources de mercure sont répertoriées dans la zone de l'Etang de Berre, d'où l'importance de connaître les concentrations de ce polluant dans l'air ambiant de cette zone.

Air PACA met en œuvre un plan de surveillance du mercure gazeux pour répondre à ce besoin de connaître les concentrations de ce polluant dans l'air ambiant.

En 2014, ce plan de surveillance a déployé des moyens de mesures dans 6 points du Golf de Fos.

Objectifs du plan de surveillance

Air PACA s'est fixé 3 objectifs pour ce plan de surveillance du mercure gazeux :

- Documenter, par la mesure, les concentrations du mercure gazeux, dans l'air ambiant dans la zone industrielle de l'étang de Berre,
- Produire des cartographies de concentrations du mercure gazeux dans l'air ambiant, utilisables pour les études d'Evaluation des Risques Sanitaires (ERS),
- Définir et confirmer une méthodologie pour la surveillance mercure gazeux dans l'air ambiant, transposable à toute la région PACA.

Planification de l'étude

L'étude, réalisée entre mars 2013 et mars 2014, se décline en 5 phases :

- Conception du projet- Analyse documentaire et réglementaire : mars 2013.
- Emissions Modélisation Stratégie de mesures : juin 2013.
- Campagne de mesures : juillet 2013 décembre 2014.
- Traitement des données Cartographie : févier 2015.
- Validation du projet Communication : mars 2015.

Partenaires et liens avec d'autres études

Les résultats de l'étude sont exploités dans l'étude de cartographie d'exposition des populations et d'indicateurs sanitaires : SCENARII.

Liens avec les directives européennes, les exigences nationales ou locales

La directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004 mentionne le mercure et demande une surveillance à l'échelle nationale au niveau de chaque état-membre.

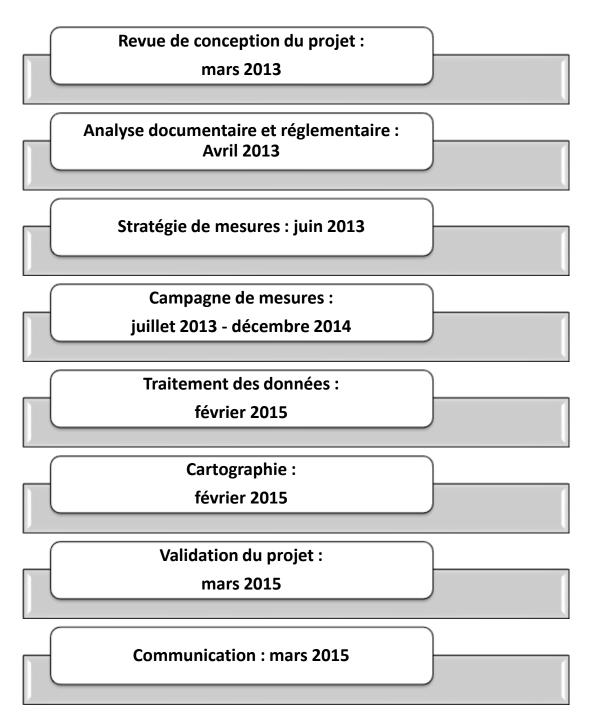


Figure 1 : Plan de surveillance du mercure gazeux dans la région de l'Etang de Berre Planification des phases du projet.

1 Analyse documentaire et réglementaire

1.1 Les émissions

1.1.1 Données CITEPA

En 2012, les émissions de mercure en France (Hg) représentaient 4,1 t. Tous les secteurs, sauf le transport routier contribuent aux émissions de mercure. Dans la classification du CITEPA, Deux secteurs contribuent majoritairement à ces émissions :

- l'industrie manufacturière,
- la transformation d'énergie.

Sur la période 1990-2012, les émissions de la France métropolitaine sont en baisse constante (-83,4%, soit -20 t).

Cette baisse s'explique en grande partie par l'amélioration des performances de l'incinération des déchets mais aussi du fait de la limitation ou de l'interdiction de l'emploi de ce métal dans les piles et les thermomètres médicaux, du tri sélectif et enfin par de meilleures optimisations des procédés de la production de chlore.

1.1.2 Données de l'inventaire des émissions Air PACA, 2012

Les émissions de mercure dans la région PACA représentent 8,8% (362 kg / an en 2012) des émissions totales en France.

Selon la classification adoptée dans l'inventaire des émissions Air PACA, les activités principales à l'origine de ces émissions sont :

- Industrie et traitement des déchets,
- Production et distribution d'énergie.

Par ailleurs, la zone d'investigation de notre étude, à France sauf PACA savoir l'Ouest des Bouches-du-Rhône, contribue PACA pour 66% aux émissions de mercure dans la région PACA.

Si l'on considère les différents types de sources dans la zone d'investigation, ce sont les GSP (Grandes Sources Ponctuelles) qui sont à l'origine de la part la plus importante des émissions de mercure. Elles représentent plus de 98% des émissions loin devant le résidentiel et le tertiaire.

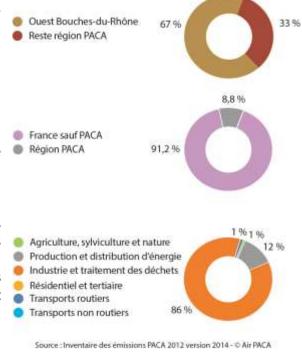


Figure 2 : Emissions du mercure dans la région PACA

1.1.3 Données DREAL :

Entre 2010 et 2012, les émissions de mercure, telles que déclarées par les principales sources dans la zone de l'Ouest des Bouches-du-Rhône, présentent une tendance générale à la Baisse.

Pour les sources en question, les émissions passent de 362 kg en 2010 à 202 kg en 2012.

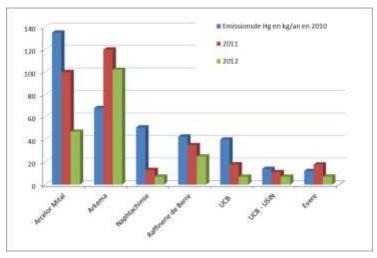


Figure 3 : Emissions du mercure par les GSP de la zone d'investigation entre 2010 et 2012.

1.1.4 Cartographie

La figure ci-dessous représente la répartition géographique des sources ponctuelles de mercure, dans la région PACA, avec un zoom sur la zone d'investigation/

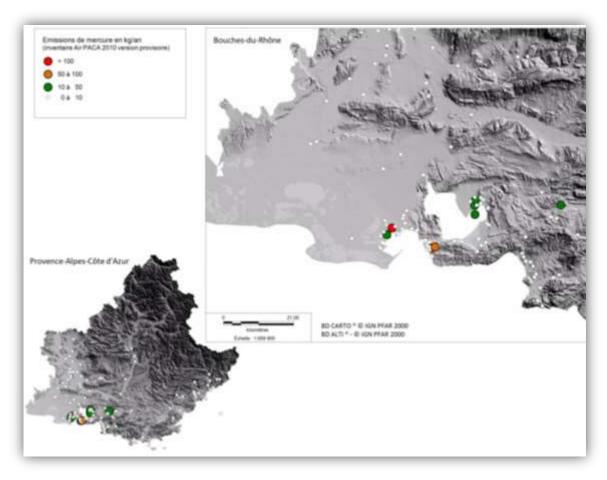


Figure 4 : Localisation des GSP de mercure dans la région PACA.

1.2 La règlementation

1.2.1 Valeurs de références

<u>Directive2004/07/CE du 15 décembre 2004</u>: Contrairement aux autres métaux de la Directive de décembre 2004, le mercure ne dispose pas de valeur seuil. Les travaux effectués dans le cadre du « Position Paper » sur le mercure ont abouti à la proposition d'une valeur seuil de 50 ng/m³. Cette valeur n'a pas été retenue dans le document final (faute de connaissance suffisante sur le comportement de cet élément).

<u>Valeur Toxicologique de Référence (VTR)</u>: Pour le mercure élémentaire gazeux libre, la VTR pour les effets à seuils actuellement considérée par l'INERIS pour une exposition chronique par inhalation, parmi celles disponibles, est celle proposée par l'OEHHA en 2008 :

30 ng/m³ (avec prise en compte d'un facteur d'incertitude de 300 lors de son élaboration) OEHHA: Office of Environmental Health Hazard Assessment.

<u>Valeur guide</u>: L'organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande 1 μ g/m³ (soit 1000 ng/m³), comme valeur guide pour le mercure inorganique.

<u>Concentration dans l'air</u>: Le tableau ci-dessous résume les concentrations de mercure observées dans l'environnement pour le compartiment «AIR»

	Concentrations de mercure dans l'air ambiant					
Milieu	Concentration	Caractéristique des mesures	Source			
Air	zone rurale : 0,001-6 ng/m³ zone urbaine : 0,1-5 ng/m³ zone industrielle : 0,5-20 ng/m³	Union européenne	OMS, 2003 ; IPCS, 1989			
	zone urbaine : 10-20 ng/m³ zone non urbaine < 6 ng/m³	Synthèse de la littérature	ATSDR, 1999 (EPA, 1980)			
	1-4 ng/m ³	-	INERIS, 2010			

Tableau 1 : Concentrations de mercure observées dans l'air ambiant : moyenne annuelle en ng/m³

1.2.2 Mesures de réduction

PNSE

La réduction des substances toxiques est une priorité du Plan National Santé Environnement (PNSE) prévu par le Grenelle de l'Environnement (cf. section "La France et l'international – 1.2.5 Lois Grenelle environnement et PNSE 2"). Concernant le mercure, on peut lire dans Engagement n ° 138 :

« Réduire de 30 % d'ici à 2013 les émissions dans l'air et dans l'eau de 6 substances toxiques : le mercure, l'arsenic, les HAP, le benzène, le perchloréthylène et les PCB/dioxines »

<u>Production de chlore</u>

Dans les prochaines années, l'utilisation des électrolyses à cathode de mercure devrait être interdite au plus tard en 2019 et les industriels concernés devront faire évoluer leurs procédés en conséquence.

2 Stratégie de mesure

2.1 Données d'entrée pour la stratégie de mesure

2.1.1 Modélisation de la concentration de mercure dans l'air ambiant

La première donnée d'entrée pour établir la stratégie de mesure du mercure dans la zone d'investigation est la répartition géographie escomptée de concentration dans l'air ambiant. Nous ne disposons pas de mesures dans l'air ambiant du mercure gazeux. Nous avons bien entendu des mesures de mercure particulaire. Cependant, les valeurs sont très faibles, souvent inférieures aux limites de détection. Elles ne sont donc pas exploitables pour avoir un aperçu de la répartition géographique des zones impactées par les émissions de mercure.

Nous utilisons donc une cartographie des concentrations de mercure issue de la modélisation. Ce travail de modélisation a été fait dans le cadre du projet POP (Air PACA, 2011 – 2012).

La figure 4 représente le résultat de modélisation de la dispersion des sources de mercure pour l'année de référence 2007.

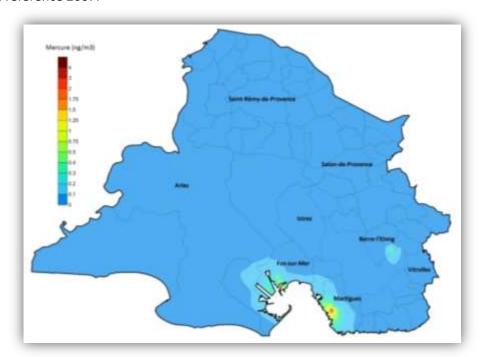


Figure 5 : Modélisation de la dispersion des sources de mercure dans la zone d'investigation.

2.1.2 Zone d'investigation

La carte de la figure 5 montre deux zones d'impact d'intérêt :

- Le Golfe de Fos, La zone de Berre l'Etang.

Les concentrations les plus significatives sont présentes dans le golfe de Fos.

2.1.3 Moyens de mesure

Dans la présente étude, nous souhaitons documenter, dans l'air ambiant :

- La répartition géographique des concentrations de mercure gazeux, pour élaborer une moyenne annuelle spatialisée.
- Les variations temporelles des concentrations de mercure gazeux, pour repérer des variations liées à l'activité, à la météorologie, ...

Les moyens de mesure déployés sont donc :

- Des moyens de mesure en continu : analyseur automatique,
- Des moyens de mesure intégrée : Prélèvement actif d'air (tube) et analyse à postériori.

2.2 Stratégie de mesure

2.2.1 Stratégie déployée dans la campagne de mesure

La figure 6 représente la stratégie de déploiement des moyens de mesure adoptée. Elle précise :

- La zone d'investigation choisie : le Golfe de Fos,
- La localisation des points de mesure choisis,
- La répartition des moyens de mesure.

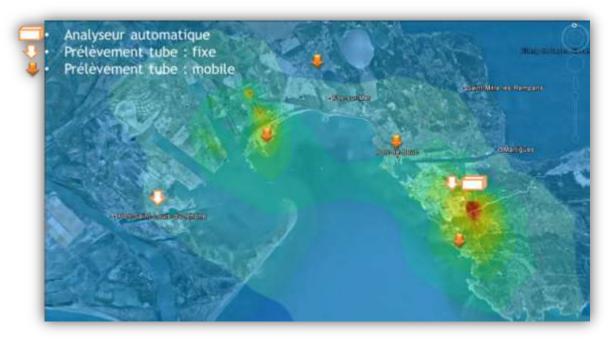


Figure 6 : Stratégie de mesure : Déploiement des moyens de mesure

2.2.2 Planification

Pour une bonne représentativité temporelle, la campagne de mesures a été planifiée pour durer au moins une année complète : entre juillet 2013 et décembre 2014.

3 Campagne de mesure – Planification et réalisation

3.1 Métrologie

3.1.1 Mesure automatique

La mesure automatique a été réalisée grâce à un analyseur de mercure fixe. L'analyseur était installé dans un local climatisé dans la station de mesure d'Air PACA de Martigues Lavéra. Cet analyseur mesure en continu la concentration de mercure dans l'air ambiant ; son principe de mesure est l'absorption atomique avec correction Zeeman, utilisant une lumière polarisée modulée à haute fréquence.



Figure 7 : Vue de l'analyseur automatique de mercure : RA 915AM

3.1.2 Mesure intégrée

La mesure intégrée a été réalisée grâce à des pompes de prélèvement d'échantillons d'air au travers d'un tube « hopcalite ». Les pompes prélèvent avec un débit constant de 0,31/min, régulé en fonction des variations de perte de charge.

L'ensemble du dispositif est installé dans des locaux climatisés. La durée de chaque prélèvement est de 15 jours. Le mercure gazeux est piégé sur le tube par adsorption sur l'hopcalite. Après le prélèvement, les tubes sont envoyés dans un laboratoire d'analyse. La limite de quantification est de 2,5ng/tube.



Figure 8 : Pompe de prélèvement pour les tubes d'hopcalite

3.2 Sites de prélèvement

3.2.1 Description des sites de prélèvement

Six sites de prélèvement ont été choisis pour la mesure du mercure gazeux dans la zone d'investigation du Golfe de Fos :

- Deux sites ont été équipés de systèmes de prélèvement fixes : Port-St-Louis Martigues Lavéra.
- quatre sites ont été équipés de systèmes de prélèvement mobiles : Martigues les Laurons, - Port-de-Bouc, - Fos carabins, - Fos Cavaou.

Le site de Martigues Lavéra disposait également de l'analyseur automatique de mercure.

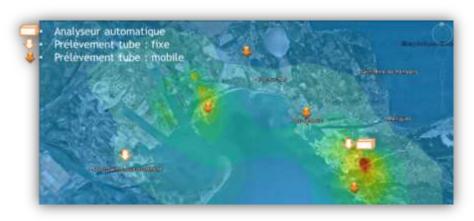


Figure 9 : Sites de prélèvement

3.3 Planification des prélèvements

L'analyseur automatique de mercure situé sur le site de Martigues Lavéra a fonctionné en continu tout au long de la période de l'étude. Pour les dispositifs équipés de tubes « hopcalites », la durée de chaque prélèvement est de 15 jours. Les prélèvements sur chaque site ont été répartis entre les 4 saisons.

3.3.1 Représentativité temporelle

Pour chacun des sites investigués, les mesures ont été réalisées avec une représentativité, significative : entre 38% et 100%, voir les données dans le tableau ci-dessous.

	Port St Louis	Fos Cavaou	Fos Carabins	Martigues Lavéra	Martigues les Laurons	Port de Bouc
Automne	7	-	6	6	-	5
Hiver	7	4	2	7	4	2
Printemps	7	5	-	7	5	-
Été	5	1	4	5	1	4
Total 1 an	26	10	12	25	10	11
% de l'année	100	38	46	96	38	42

Tableau 2 : Récapitulatif du nombre de prélèvements et de la représentativité temporelle. La durée de chaque prélèvement est de 15 jours.

4 Résultats

4.1 Niveaux de concentration

4.1.1 Concentration moyenne annuelle sur l'ensemble des sites de mesure

Les moyennes annuelles, des concentrations de mercure gazeux dans l'air ambiant, ont été calculées à partir de l'ensemble des prélèvements réalisés sur les 6 sites. Ces moyennes ont été corrigées à partir du décalage observé, sur le site de Martigues Lavéra, entre l'analyseur automatique et le prélèvement sur tube d'hopcalite.

Les résultats, illustrés dans la figure 9, montrent que :

- Les valeurs obtenues pour les moyennes annuelles varient entre 2 et 6 ng/m³,
- Les valeurs les plus élevées sont observées sur le site de Martigues Lavéra et à proximité de ce dernier : Martigues les Laurons.
- Sur un même site, on n'observe pas de variabilité importante en considérant les concentrations minimales et maximales mesurées.

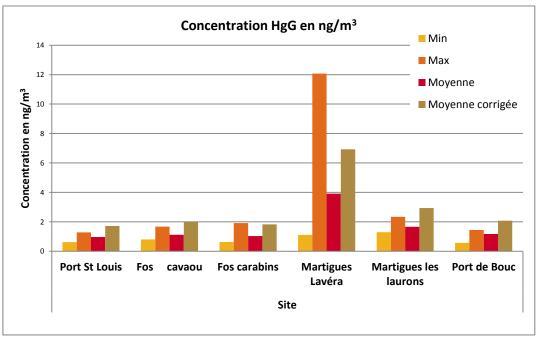


Figure 10 : Concentrations du mercure gazeux dans l'air ambiant, dans le Golfe de Fos Concentrations moyennes obtenues au cours des prélèvements de 15 jours :

- Concentrations minimales et maximales observées
 - Concentrations moyennes annuelles
- Concentrations moyennes annuelles corrigées à partir de la mesure automatique

4.1.2 Incertitudes de mesure

L'incertitude relative pour une concentration massique en mercure, dans la gamme observée, est voisine de 23 %.

4.2 Mesures sur le site de Lavéra

4.2.1 Concentrations moyennes horaires

Les mesures issues de l'analyseur automatique de mercure, situé sur le site de Martigues Lavéra, ont été traitées. Ces mesures ont concerné la période entre juillet 2013 et décembre 2014. Le taux de fonctionnement de l'analyseur automatique a été de 83%.

La figure 11 montre la répartition des concentrations moyennes horaires en fonction du niveau de concentration de mercure gazeux dans l'air ambiant. La moyenne de ces valeurs est de 6 ng/m³. Ci-dessous les statistiques sur l'ensemble des données mesurées au cours de la période.

Min	0
Max	887
Médiane	4.3
Moyenne	6.6
Ecart type	14.3

Tableau 3 : Concentrations moyennes horaires de mercure gazeux dans l'air ambiant, mesuré sur le site de Martigues Lavéra Statistiques sur les données de la période de juillet 2013 à décembre 2014, exprimées en ng/m³

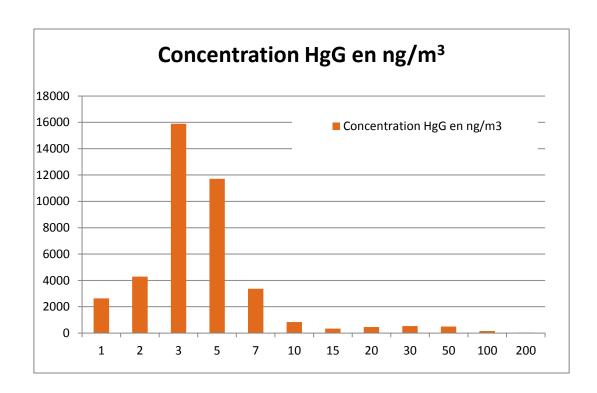


Figure 11 : Concentrations moyennes horaires de mercure gazeux dans l'air ambiant, mesuré sur le site de Martigues Lavéra Nombre d'occurrence en fonction de la concentration exprimée en ng/m^3 .

4.2.2 Série temporelle et répartition saisonnière

La figure 12 montre la série temporelle des mesures horaires réalisées sur le site de Martigues Lavéra. Pour une meilleure lisibilité des niveaux de concentration, l'axe des ordonnées est exprimé dans une échelle logarithmique de base 10. La série montre :

- Une majorité de valeurs faibles, inférieur à 10 ng/m³,
- Des « pics » de concentrations, entre 10 et 100 ng/m³,
- De rares « pics » supérieurs à 100 ng/m³.

Ce constat est une autre transcription des statistiques du tableau 3.

Les données de cette série temporelle ont été utilisées pour évaluer la saisonnalité éventuelle des concentrations de mercure gazeux dans l'air ambiant. Cette évaluation est illustrée dans la figure 13 et montre que les niveaux de concentration de mercure gazeux sont plus importants en été qu'en hiver. Le point de mesure de Lavéra étant plus souvent sous les vents de la principale source en été et la température élevée favorise les émissions diffuses.

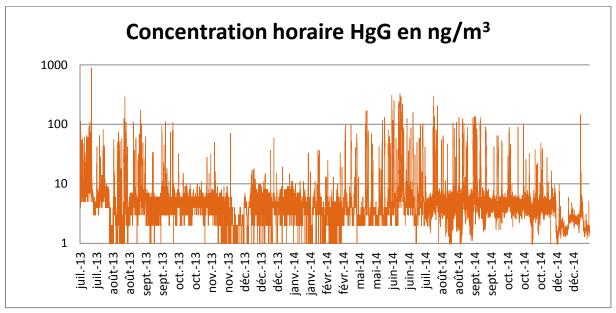


Figure 12 : Série temporelle des mesures horaires réalisées sur le site de Martigues Lavéra. L'axe des ordonnées est exprimé dans une échelle logarithmique de base 10. Les concentrations sont exprimées en ng/m³.

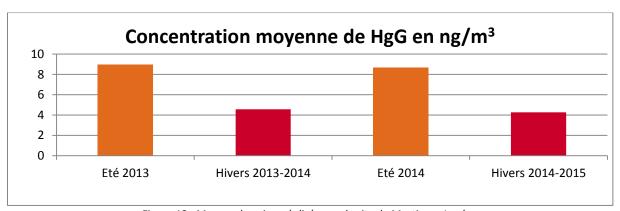


Figure 13 : Mesures horaires réalisées sur le site de Martigues Lavéra. Répartition saisonnière des concentrations, exprimées en ng/m^3 .

4.2.3 Rose de pollution

Les données de cette série temporelle ont, par la suite été utilisées pour représenter une « rose de pollution » des concentrations de mercure gazeux dans l'air ambiant sur le site de Martigues Lavéra .

Le résultat est illustré dans la figure 14. Il montre que les niveaux de concentration de mercure gazeux sont plus importants lorsque le point de mesure est sous les vents de la principale source d'émission de mercure : direction Sud-Ouest.



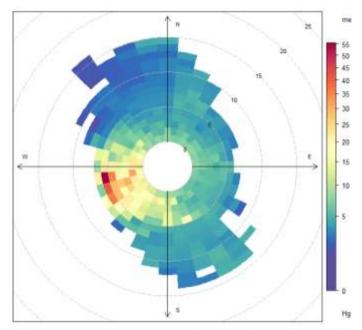


Figure 14 : Rose de Pollution – Concentrations moyennes horaires sur le site de mesure de Martigues Lavéra :

- Situation géographique du site de mesure et de la principale source d'émission,
- Rose de pollution : Vitesse des vents en m/s, Direction des vents et Concentration horaire moyenne de mercure gazeux en ng/m^3 .

4.2.4 Concentration sous les vents des sources d'émission :

Lorsque les données de mesures « sous les vents » de la source sont traitées à part, la répartition statistique est modifiée. La répartition statistique « sous les vents de la source » est illustrée dans la figure 15. On peut y observer deux populations :

- Des concentrations avec une moyenne de l'ordre de 5 ng/m³,
- Des concentrations avec une moyenne de l'ordre de 20 ng/m³.

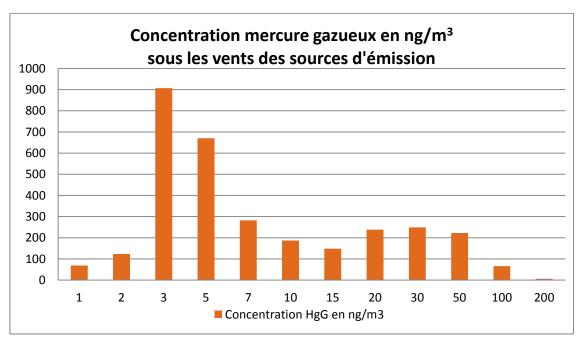


Figure 15 : Concentrations moyennes horaires de mercure gazeux dans l'air ambiant, mesuré sur le site de Martigues Lavéra, sous les vents de la source d'émission – Nombre d'occurrences en fonction de la concentration, exprimée en ng/m^3 .

5 Synthèse et discussions des résultats

La réduction des substances toxiques est une priorité du Plan National Santé Environnement prévu par le Grenelle de l'Environnement. Concernant le mercure, on peut lire dans Engagement n° 138 : « Réduire de **30** % d'ici à 2013 les émissions dans **l'air** et dans l'eau de 6 substances toxiques :

le mercure, l'arsenic, les HAP, le benzène, le perchloréthylène et les PCB/dioxines »

Les émissions de mercure dans la région PACA représentaient 8.8% (362 kg/an en 2012) des émissions totales en France. Plusieurs sources de mercure sont répertoriées dans la zone de l'Etang de Berre, d'où l'importance de connaître les concentrations de ce polluant dans l'air de cette zone.

Un plan de surveillance du mercure gazeux dans la zone de l'Etang de Berre

Air PACA met en œuvre un plan de surveillance du mercure gazeux pour répondre au besoin de connaître les concentrations de ce polluant dans l'air.

En 2014, ce plan de surveillance a déployé des moyens de mesure dans 6 points du Golfe de Fos.

Des niveaux de mercure gazeux inférieurs aux valeurs de référence

Les résultats du plan de surveillance montrent que les niveaux de concentration du mercure gazeux dans l'air ambiant sont inférieurs aux valeurs de référence, dans l'ensemble des points du Golf de Fos. Les valeurs les plus importantes sont observées :

- En période estivale pour le site de Martigues Lavéra
- A proximité et sous les vents des sources d'émissions.



Figure 16 : Cartographie du mercure dans l'air ambiant dans le Golfe de Fos. Situation des points de mesure et concentrations de mercure en ng/m^3 .

Valeurs de réfarence : moyenne annuelle, en nonogrammes par mètre cube (ng/m³)

50 ng/m³: valeur seuil proposée, mais pas retenue, par la Directive Européenne de décembre 2004.

30 ng/m³: La Valeur Toxicologique de Référence utilisée pour une exposition chronique par inhalation.

1000 ng/m³ Valeur guide recommandée par l'organisation Mondiale de la Santé (OMS).

6 Perspectives

Air PACA poursuit le déploiement de ce plan de surveillance du mercure gazeux.

En 2015, des mesures seront réalisées :

- Dans la zone d'impact de Berre l'Etang,
- Dans les zones très éloignées des sources émettrices de mercure.

Ce travail permettra de compléter :

- La documentation des concentrations de mercure dans l'air ambiant dans la zone industrielle de l'étang de Berre,
- La cartographie des concentrations du mercure gazeux dans la zone ouest des Bouches-du-Rhône.

7 Bibliographie

Zero Mercury : Les résultats français de la campagne internationale sur les dangers du mercure dans l'industrie. France Nature Environnement, 2009.

MERCURE ET SES DÉRIVÉS : Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, 2010.

Campagne de mesure du mercure dans l'air ambiant en Ile de France. AIRPARIF, 2010.

Caractérisation de l'exposition des habitants de la zone de Thann au mercure dans l'air ambiant. Résultats des campagnes de mesures hiver 2009-2010 / été 2010. ASPA, 2010.

Campagne de mesure du mercure Château-Arnoux Saint-Auban. Air PACA, 2011.

Bilan Final Intervention Jarrie. Air-Rhône-Alpes, 2013.

POP : Plan de surveillance des polluants organiques persistants. Application à la région de l'étang de Berre. Air PACA, 2013.

SCENARII : Simulation de Scénarii de pollution atmosphérique pour l'Evaluation des Risques sanitaires. Application à la région de l'étang de Berre. Air PACA 2015.

Fiche METROPOL 079: Mercure sur tube HYDRAR INRS, octobre 2013.

Mercure et composés minéraux : Fiche toxicologique INRS, 2014.

http://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2055

8 Annexe 1 : Incertitudes de mesure

Principe de mesure

La mesure du mercure est réalisée sur site par la méthode de prélèvement par pompage sur 14 jours suivi par une analyse réalisée par les Laboratoires des Pyrénées et des Landes.

Calcul de l'incertitude de mesure

Modèle de mesure

Le modèle mathématique utilisé pour calculer la concentration massique en mercure \mathcal{C}_{Hg} est le suivant :

$$C_{Hg} = \frac{M_{Hg}}{\frac{D}{1000} \times t}$$

Avec:

 C_{Hq} concentration massique en mercure dans les conditions réelles de prélèvement (ng/m³)

 M_{Ha} masse de mercure mesurée par le laboratoire d'analyse (ng)

D débit de pompage (L/min)t temps de pompage (min)

Loi de propagation des incertitudes

L'application de la loi de propagation des incertitudes-types relatives à l'équation précédente conduit à la formule suivante

$$\frac{u^2(C_{Hg})}{C_{Hg}^2} = \frac{u^2(M_{Hg})}{M_{Hg}^2} + \frac{u^2(M_{Hg\,col})}{M_{Hg\,col}^2} + \frac{u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}$$

 $u(\mathcal{C}_{Hg})$ incertitude-type composée sur la concentration massique en mercure dans les conditions réelles de prélèvement

 $u(M_{Hg})$ incertitude-type sur la masse de mercure mesurée par le laboratoire d'analyse

 $u(M_{Hg\ col})$ incertitude-type sur la conservation de la masse collectée

u(D) incertitude-type sur la mesure de débit de pompage u(t) incertitude-type sur la mesure de temps de pompage

Calcul des incertitudes-type

Incertitude-type sur la masse de mercure

Cette incertitude est fournie par le laboratoire d'analyse. Elle est de +/- 10 % sur l'ensemble de la gamme.

Incertitude-type sur la conservation de la masse de mercure après collection

Cette incertitude est fournie par le constructeur du tube. Le rendement de récupération est de +/- 8 % jusqu'à 21 jours de conservation pour une température de 22 °C.

Incertitude-type sur le débit

La variance $u^2(D)$ sur le débit de pompage est évaluée de la façon suivante :

$$u^2(D) = u^2(\text{dérive débit}) + u^2(\text{incertitude débitmètre}) + u^2(\text{dérive débitmètre}) + u^2(\text{modélisation débitmètre}) + u^2(\text{répétabilité}) + u^2(\text{résolution débitmètre})$$

Avec:

 $u(d\acute{e}rive\ d\acute{e}bit)$: incertitude-type sur la variation du débit de pompage entre le lancement et la fin du prélèvement

 $u(incertitude\ d\'ebitm\`etre)$: incertitude-type sur l'étalonnage du débitm\`etre utilisé pour le raccordement du débit de pompage

 $u(dérive\ débitmètre)$: incertitude-type sur la dérive du débitmètre

u(modélisation débitmètre): incertitude-type sur la courbe d'étalonnage du débitmètre

 $u(r\acute{e}p\acute{e}tabilit\acute{e})$: incertitude-type de répétabilité de la mesure

 $u(r\acute{e}solution\ d\acute{e}bitm\`{e}tre)$: incertitude-type sur la résolution du débitm $\`{e}tre$

La variance sur la dérive du débit est déterminée à partir des dérives constatées par équipement de pompage lors de leur fonctionnement sur site.

La dérive maximale entre les équipements est retenue.

$$u^{2}\left(d\acute{e}rive\ d\acute{e}bit\right) = \left(\frac{\displaystyle\max_{0 < pompes \leq n} (d\acute{e}rive\ d\acute{e}bit)}{\sqrt{3}}\right)^{2}$$

Avec:

dérive debit : dérive maximale constatée sur les débits de pompage pour chaque prélèvement de 14 jours La variance sur l'étalonnage du débitmètre est calculé à partir de l'incertitude élargie d'étalonnage maximale constatée depuis 2008 sur le point d'étalonnage 300 ml/min réalisé sur le BIOS DC-LITE 500 ml/min n° 103817 utilisé pour la mesure du débit de pompage.

$$u^2(incertitude\ d\'ebitm\`etre) = \left(\frac{U_{d\'ebitm\`etre}}{2}\right)^2$$

Avec:

U_{débitmètre} ml/min

Incertitude élargie maximal sur le débitmètre étalon depuis 2008 au point 300

L'incertitude-type sur la dérive du débitmètre correspond à la dérive maximale constatée depuis 2008 sur le point d'étalonnage 300 ml/min réalisé sur le BIOS DC-LITE 500 ml/min n° 103817 utilisé pour la mesure du débit de pompage.

$$u^2(\text{d\'erive d\'ebitm\`etre}) = \left(\frac{D\acute{erive \'etalonnage}}{\sqrt{3}}\right)^2$$

Avec:

Dérive étalonnage : dérive maximale du débitmètre étalon entre 2 étalonnages successifs à 300 ml/min. L'incertitude-type sur la modélisation du débitmètre est considérée comme négligeable car ce dernier est étalonné au voisinage du débit de pompage.

L'incertitude-type de répétabilité sur la mesure est considéré dans la résolution du débitmètre.

Incertitude-type sur le temps de pompage

La variance sur le temps de pompage $u^2(t)$ est calculée en appliquant la formule suivante : $u^2(t) = u^2 \ (stabilisation \ débit) + u^2 \ (chronométrage) + u^2 \ (heure \ PC)$

Avec:

u (stabilisation débit): temps nécessaire pour que le pompage atteigne son débit nominal

 $u\ (chronom{\'e}trage)$: décalage entre déclenchement/arrêt du pompage et prise en compte de l'heure

u (heure PC) : dérive de la base de temps du PC

L'ensemble des incertitudes-types sur le temps de pompage est considéré comme négligeable ramené au temps total de prélèvement de 14 jours.

Incertitude élargie

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un coefficient d'élargissement égal à 2.

L'incertitude élargie relative sur la concentration de mercure est calculée comme suit :

$$U_{rel}(C_{Hg}) = \frac{U(C_{Hg})}{C_{Hg}} \times 100 = \left(2 \times \sqrt{\frac{u^2(C_{Hg})}{C_{Hg}^2}}\right) \times 100$$

Avec:

 $U_{rel}(C_{Hg})$: Incertitude élargie relative sur la concentration massique de mercure (%) $U(C_{Hg})$: Incertitude élargie sur la concentration massique de mercure (ng/m³)

L'incertitude relative pour une concentration massique en mercure de 25 ng/m³ en moyenne sur 14 jours mesurés par pompage actif est voisine de 23 %.

9 Annexe 2 : Données sanitaires sur le mercure

Extraits rapport SCENARII, Air PACA 2013

Mercure (N° CAS 7439-97-6) et ses composés

Généralités

Identification

Le mercure est un métal gris argenté, liquide à température ambiante, retrouvé sous la dénomination de « métaux lourds ». Il se présente sous 3 degrés d'oxydation : Hg^0 (métallique), Hg^+ (mercureux), Hg^{2+} (mercurique) entrant dans des formes variées de mercure organique ou inorganique. Les principaux composés inorganiques sont l'oxyde de mercure (HgO), le sulfure de mercure (HgS), le sulfate mercurique ($HgCI_2$) et le chlorure mercureux (Hg_2CI_2), qui sont des solides cristallisés à température ambiante. Les principaux composés organiques sont le méthylmercure (CH_3Hg), qui n'existe pas à l'état libre et le chlorure de méthylmercure (CH_3HgCI) qui est un solide cristallisé (Ineris, 2010 ; INRS, 1997).

Utilisation

Entre 1988 et 1992, le mercure était essentiellement utilisé dans l'industrie chimique essentiellement comme cathode électrique (28 %), dans les batteries électriques (25 %), les équipements électriques et les équipements de mesures (16 %), les peintures (10 %) et les amalgames dentaires (7 %) (Ineris, 2010 ; INRS, 1997).

Sources d'exposition

La principale source d'émissions aériennes vient du dégazage de l'écorce terrestre et de l'activité volcanique. Les sources anthropiques sont dues à l'exploitation des minerais et des énergies fossiles, aux rejets industriels et aux incinérateurs de déchets (Ineris, 2010).

Concentrations et comportements environnementaux

Le mercure peut être émis sous forme métallique (vapeurs de mercure).

Dans l'air, le mercure élémentaire et les composés organiques sont très volatils. Les composés inorganiques sont peu volatils. Le mercure est principalement présent sous forme élémentaire (Ineris, 2010).

Dans l'eau, le mercure est insoluble. Il est certainement présent sous forme Hg^{2+} complexé ou chélaté avec des ligands (OMS, 2003). Les composés organiques du mercure sont plus ou moins solubles. La solubilité des composés inorganiques est très variable.

Dans les sols, le mercure est peu mobile. Il reste dans les horizons de surface. Il est présent essentiellement sous forme de sulfure de mercure (forme inorganique) (Ineris, 2010).

Dans les végétaux les composés organiques du mercure sont mieux absorbés et transférés vers les parties aériennes des végétaux que les composés inorganiques (Ineris, 2010).

Dans les animaux : Les poissons et les mammifères marins sont la principale source d'alimentation en mercure (50 à 1400 ng.g-1 de poisson frais) (OMS, 2010).

Concentrations environnementales en mercure						
Milieu	Concentration		Caractéristique des mesures	Source		
Air	zone rurale : 0,001-6 ng.m ⁻³ zone urbaine : 0,1-5 ng.m ⁻³ zone industrielle : 0,5-20 ng.m ⁻³		Union européenne	OMS, 2003 ; IPCS, 1989		
All	zone urbaine : 10-20 ng.m ⁻³ zone non urbaine < 6 ng.m ⁻³		Synthèse de la littérature	ATSDR, 1999 (EPA, 1980)		
	I-4 ng.m ⁻³		-	Ineris, 2010		
	5-100 (moyenne = 25 ng.L ⁻¹)	ng.L-I	Eau potable	OMS, 2003 ; IPCS, 1989		
Eau	5 ng.L ⁻¹		Eaux de surface, 1991	ATSDR, 1999		
	0,01-6 ng.L ⁻¹		Eaux de surface	Ineris, 2010		
	0,02-625 mg.kg ⁻¹		Synthèse de la littérature pour des sols vierges et cultivés dans différents pays	ATSDR, 1999 ; IPCS, 1989		
Sol	0,01 – 5,4 (médiane = 0,05 mg.kg ⁻¹)	mg.kg ⁻¹	4093 échantillons de sols français (horizons de surface) 1990 - 1999	INRA, 1999		
	0,03-0,15 mg.kg ⁻¹		-	Ineris, 2010		

Facteurs de conversion

I ppm = 8.34 mg.m⁻³ (OEHHA, 2008)

Toxicité

Métabolisme

Les 2 principales voies d'exposition sont l'inhalation (vapeurs de mercure métallique) et l'ingestion (mercure organique et inorganique).

Mercure élémentaire : 80 % du mercure élémentaire inhalé est absorbé par les poumons. Il est peu absorbé à partir de la voie digestive (< 0,01 %) et l'absorption cutanée est négligeable. La distribution du mercure est rapide dans le sang, d'abord dans les érythrocytes (moins d'une heure), puis dans le plasma (environ 10 heures). Mercure inorganique : L'absorption respiratoire dépend de la taille et de la solubilité des particules. Elle est peu connue chez l'Homme. L'absorption digestive est de 10 à 15 % chez un adulte pour le mercure mercurique, plus chez un enfant et elle dépend des formes de mercure.

Mercure organique : L'absorption est mal renseignée, mais elle est certainement importante, que ce soit par voie respiratoire, digestive (plus de 95 % d'absorption) ou cutanée (Ineris, 2010 ; INRS, 1997).

Les sources d'exposition au mercure par voie digestive sont les suivantes :

- Alimentation en eau potable (50 ng.j⁻¹), essentiellement sous forme Hg²⁺ (OMS, 2003).
- Alimentation en poissons et produits de la mer (2000 à 4700 ng.j⁻¹), essentiellement sous forme de méthylmercure (OMS, 2003).
- Amalgames dentaires sous forme de vapeurs de mercure (OMS, 2003).

Les organes cibles du mercure et de ses composés sont le rein et le cerveau. Ils passent la barrière placentaire. Les concentrations en mercure dans le sang sont le reflet de l'exposition récente au mercure et les concentrations dans les cheveux d'une exposition ancienne.

L'élimination du mercure est réalisée par l'urine et les fécès.

Toxicité aiguë

Mercure élémentaire : L'inhalation de vapeurs mercuriques de 1 à 3 mg.m⁻³ pendant quelques heures entraîne une irritation des voies respiratoires, une encéphalopathie, des troubles digestifs, une stomatite et une atteinte tubulaire rénale.

En cas d'ingestion, peu de cas d'intoxication sont observés du fait de la faible absorption digestive du mercure (INRS, 1997).

Mercure inorganique : Il n'y a pas de données chez l'Homme sur la toxicité aiguë par voie respiratoire.

L'ingestion entraîne une inflammation du tractus gastro-intestinal (douleurs abdominales, vomissements, diarrhée sanglante...), une insuffisance rénale aiguë et une stomatite (INRS, 1997).

Mercure organique : L'inhalation entraîne des troubles neurotoxiques profonds (Ineris, 2010).

Toxicité chronique

Effets systémiques

Mercure élémentaire : Les organes cibles sont le système nerveux central et les reins. Les effets observés sont les mêmes que pour une exposition aiguë : tremblements, troubles de la mémoire, irritabilité, baisse des performances intellectuelles et gingivite. Les atteintes rénales sont observées pour des concentrations supérieures à 50 µg.g⁻¹ de créatinine. Il s'agit de protéinurie accompagnée de lésions tubulaires rénales, puis glomérulaires pour des concentrations plus élevées.

Chez les enfants, l'exposition respiratoire au mercure peut entraîner l'apparition de la « maladie rose » (pink disease) qui est une tuméfaction froide et humide des extrémités.

Les effets de l'exposition au mercure des amalgames dentaires sont controversés (Ineris, 2010).

L'exposition digestive au mercure élémentaire entraîne des troubles cardiaques, gastro-intestinaux, neurologiques et rénaux.

Certaines personnes développent des stomatites par contact cutané avec les amalgames dentaires.

Mercure inorganique : Il n'y a pas de données sur les effets du mercure inorganique par voie respiratoire, chez l'Homme.

Par ingestion, le mercure inorganique a des effets rénaux et neurotoxiques. Des troubles cardiovasculaires ont été observés chez les enfants, accompagnés de douleurs abdominales, de diarrhée, de crampes et de troubles neurologiques.

L'exposition cutanée conduit à des troubles cardiovasculaires, gastro-intestinaux, rénaux, neurologiques et immunologiques (Ineris, 2010).

Mercure organique: Par voie respiratoire, l'exposition au mercure organique entraîne des troubles respiratoires, gastro-intestinaux, musculaires, hépatiques et neurologiques.

Par voie digestive, le cerveau est le principal organe cible du mercure organique avec une atteinte particulière des organes des sens et de la motricité. A long terme, l'exposition chronique par voie digestive au mercure organique est mortelle.

L'exposition cutanée est mal renseignée (Ineris, 2010).

Effets cancérigènes

Les résultats des études portant sur la cancérogénicité du mercure élémentaire chez l'Homme sont variés. Il n'y a pas d'étude sur la cancérogénicité du mercure inorganique chez l'Homme. La cancérogénicité du mercure organique est encore incertaine (Ineris, 2010).

Classements cancérigènes du mercure					
Composé	Classement	Organisme			
mercure et composés inorganiques	3	CIRC (1993)			
mercure élémentaire	D	EPA (1995)			
	2B	CIRC (1993)			
	С	EPA (1995)			
méthylmercure	С	EPA (1995)			

Effets génotoxiques

L'Union Européenne a classé le dichlorure de mercure comme mutagène de catégorie 3 (JOCE, 2009a) et comme mutagène pour les cellules germinales de catégorie 2 (JOCE, 2009b). Le mercure élémentaire n'a pas été classé comme mutagène (JOCE, 2009a ; JOCE, 2009b).

Il existe peu d'études sur le potentiel génotoxique du mercure chez l'homme. Les études sur des ouvriers exposés au mercure élémentaire par inhalation ou par ingestion accidentelle sont peu convaincantes (Ineris,

2010). Les résultats issus des études in vivo et in vitro portant sur la génotoxicité du dichlorure de mercure concluent que le mercure inorganique est potentiellement génotoxique et clastogène (EPA, 2010).

Effets sur la reproduction et le développement

L'Union Européenne a classé le mercure élémentaire comme reprotoxique de catégorie 2 (JOCE, 2009a) et comme toxique pour la reproduction de catégorie 1B (JOCE, 2009b) et le dichlorure de mercure comme reprotoxique de catégorie 3 (JOCE, 2009a) et comme toxique pour la reproduction de catégorie 2 (JOCE, 2009b).

L'effet reprotoxique du mercure est clairement démontré avec l'apparition de malformations fœtales et d'avortements spontanés. L'exposition *in utéro* au méthylmercure entraine des troubles neurocomportementaux chez l'enfant (Ineris, 2010).



Des concentrations de mercure dans l'air de l'ouest des Bouches-du-Rhône, inférieures aux niveaux de référence

La réduction des substances toxiques est une priorité du Plan National Santé Environnement (PNSE) prévu par le Grenelle de l'Environnement. Concernant le mercure, on peut lire dans Engagement n ° 138 : « Réduire de 30 % d'ici à 2013 les émissions dans *l'air* et dans l'eau de 6 substances toxiques :

le mercure, l'arsenic, les HAP, le benzène, le perchloréthylène et les PCB/dioxines ».

Les émissions de mercure dans la région PACA représentaient 8,8% (362 kg en 2012) des émissions totales en France. Plusieurs sources de mercure sont répertoriées dans la zone de l'étang de Berre, d'où l'importance de connaître les concentrations de ce polluant dans l'air de cette zone.

Un plan de surveillance du mercure gazeux dans la zone de l'étang de Berre

Air PACA met en œuvre un plan de surveillance du mercure gazeux pour répondre au besoin de connaître les concentrations de ce polluant dans

En 2014, ce plan de surveillance a été déployé des moyens de mesure dans 6 points du Golfe de Fos.

Des niveaux de mercure gazeux inférieurs aux valeurs de référence

Les résultats du plan de surveillance montrent que les niveaux de concentration du mercure gazeux dans l'air ambiant sont inférieurs aux valeurs de référence, dans l'ensemble des points du Golf de Fos.

Les valeurs les plus importantes sont observées :

- En période estivale, pour le site de Martigues Lavéra,
- A proximité et sous les vents des sources d'émissions.



Siège social

146, rue Paradis « Le Noilly Paradis » 13294 Marseille Cedex 06 Tél. 04 91 32 38 00 Télécopie 04 91 32 38 29

Établissement de Martigues

Route de la Vierge 13500 Martigues Tél. 04 42 13 01 20 Télécopie 04 42 13 01 29

Établissement de Nice

333, Promenade des Anglais 06200 Nice Tél. 04 93 18 88 00 Télécopie 04 93 18 83 06

....

.......

.........

00000000000000

.....



Publication: Avril 2015 Photos: Archives Air PACA Responsable de publication : BouAlem MESBAH