

## POINTES ATYPIQUES D'OZONE A CHATEAU-ARNOUX SAINT-AUBAN

### MESURES DE MERCURE ET DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILES

## CONTEXTE

L'ozone est mesuré de façon permanente à Château-Arnoux Saint-Auban depuis 2003. Des pointes considérées comme atypiques ont été enregistrées sur le site de mesure : ce sont des pointes très ponctuelles avec une augmentation brusque et importante des concentrations sur quelques quarts d'heure pour revenir rapidement au niveau de fond. Le gradient pouvant aller jusqu'à  $419 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , écart maximum enregistré entre le niveau de pointe et le niveau de fond estimé au moment de la pointe.

Les pointes les plus importantes sont en général constatées en dehors des heures habituelles de formation d'ozone (la nuit, ou en début de matinée). Elles ne sont pas corrélées aux niveaux d'ozone enregistrés sur les autres sites, notamment sur la station de Manosque : la pollution photochimique étant un phénomène de grande ampleur, le comportement de l'ozone sur un département, voire plusieurs départements est en général homogène. Ce phénomène conduit à des interrogations sur la qualité de la mesure et l'interprétation de la donnée.

En analysant le comportement de cette mesure quart horaire sur la station de Château-Arnoux depuis sa date d'installation, des explications ont pu être apportées, notamment l'interférence au niveau de l'appareil de mesure de l'ozone par du mercure gazeux. Un protocole de mesure du mercure a alors été mis en place pour déterminer les teneurs de ce polluant dans l'air ambiant.

Ce rapport analyse en détail le phénomène de pointes atypiques constatées sur la station de mesure de Château-Arnoux. Il présente les résultats des mesures de mercure et de composés organiques volatils mises en place et apporte des éléments pour la suite à donner en ce qui concerne la surveillance de la qualité de l'air à Saint-Auban.

Ce rapport reprend les étapes des travaux menés sur le site pour appréhender les phénomènes observés. Leur complexité est développée tout au long des chapitres et les protocoles successifs mis en place résultent des hypothèses lors de chacune des étapes précédentes.

**Auteur :** Laetitia MARY

**Relecteurs :** Grégory Gille, Carole Génévé, Alexandre Armengaud, Dominique Robin

# SOMMAIRE

<b>1. ANALYSE DES POINTES D’OZONE ATYPIQUES .....</b>	<b>4</b>
1.1. DESCRIPTION DU SITE .....	4
1.2. ANALYSE DES POINTES ATYPIQUES D’OZONE A CHATEAU-ARNOUX .....	5
1.2.1. NIVEAUX DES POINTES ATYPIQUES D’OZONE .....	5
1.2.2. ANALYSE AU REGARD DE LA STATION DE MANOSQUE.....	8
1.3. HYPOTHESES .....	11
1.3.1. CAS DE L’INTERFERENT MERCURE .....	16
CONTEXTE REGLEMENTAIRE .....	16
ESTIMATION DES NIVEAUX DE MERCURE A LA STATION CHATEAU ARNOUX-ST AUBAN .....	17
1.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	18
<b>2. PROTOCOLE DE MESURE N°1 ET RESULTATS .....</b>	<b>20</b>
2.1. PROTOCOLE DEPLOYE.....	20
2.2. RESULTATS.....	20
2.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	31
<b>3. PROTOCOLE DE MESURE N°2 ET RESULTATS .....</b>	<b>33</b>
3.1. PROTOCOLE DEPLOYE.....	33
3.2. RESULTATS.....	35
3.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	40
<b>4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>41</b>
<b>5. LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES .....</b>	<b>42</b>
<b>6. ANNEXE : .....</b>	<b>43</b>

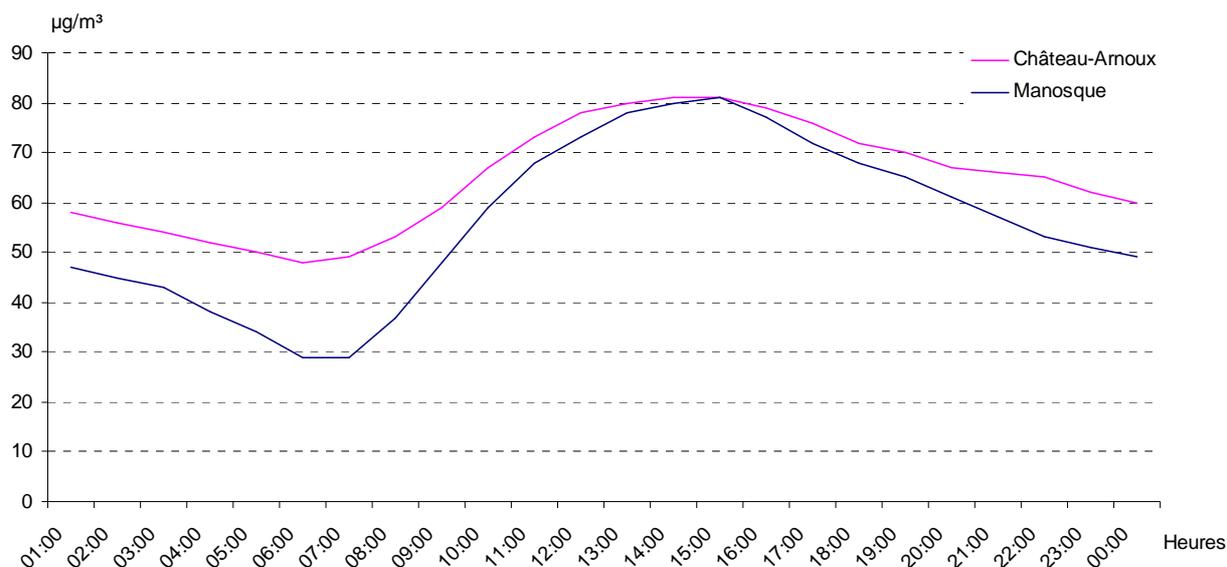


de dizaines d’autres polluants issus des mêmes réactions chimiques. Ce cortège de polluants se déplace selon les directions de vent et permet ainsi de tracer les déplacements de masses d’air pollué sur la région PACA.

L’ozone est produit principalement aux heures les plus chaudes de la journée et durant les mois les plus chauds de l’année (de mai à septembre en général). Les courbes des niveaux d’ozone ont généralement un profil en forme de cloche (cf. Figure 2).

Le comportement de cette pollution est homogène à l’échelle d’un ou plusieurs départements : les niveaux d’ozone enregistrés à Château-Arnoux sont corrélés à ceux de la station de Manosque où le polluant est mesuré en continu depuis 2001 (cf. Figure 2).

**Figure 2 : Profil journalier moyen de l’ozone sur les stations de Château-Arnoux et Manosque – Année 2008**



D’autres polluants (oxydes d’azote, et particules notamment) ont également été mesurés sur le site de Château-Arnoux entre 2003 et 2006 pour évaluer la qualité de l’air globale de la commune.

## 1.2. ANALYSE DES POINTES ATYPIQUES D’OZONE A CHATEAU-ARNOUX

Des pointes considérées comme atypiques ont été enregistrées sur le site de mesure : ce sont des pointes très ponctuelles avec une augmentation brusque et importante des concentrations sur quelques quarts d’heure pour revenir rapidement au niveau de fond (cf. Figure 5).

L’objectif de ce chapitre est d’analyser ces pointes pour tenter d’en trouver une explication. Il s’agit du résumé de la première étude faite en septembre 2009.

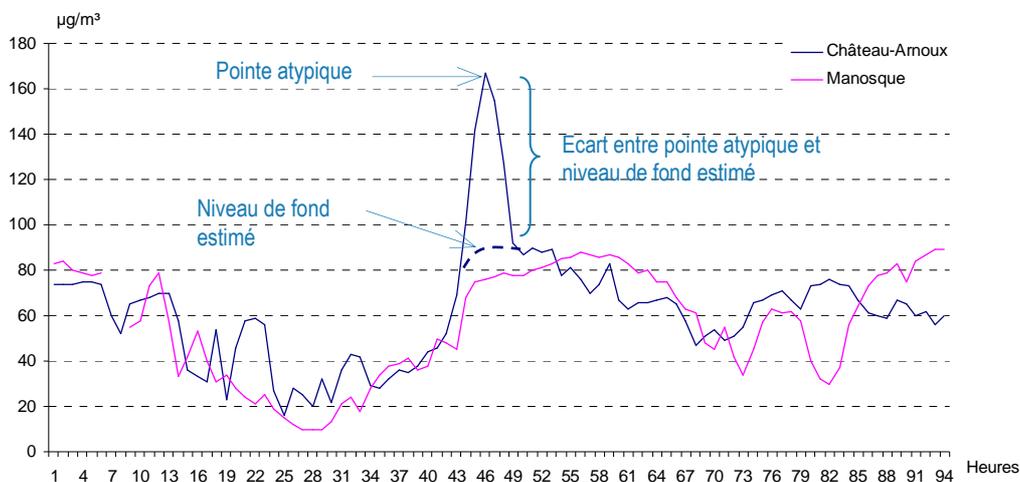
### 1.2.1. NIVEAUX DES POINTES ATYPIQUES D’OZONE

Les données ont été étudiées depuis le jour d’installation de la station de mesure en 2003 jusqu’au 23 septembre 2009 sur un pas de temps quart horaire. Les pointes atypiques les plus flagrantes sont retenues : celles pour lesquelles l’écart par rapport au niveau de fond est au minimum de 40 µg/m³ sur un quart d’heure. Les écarts de plus faible ampleur sont moins significatifs au regard des variations globales du polluant au pas de temps quart horaire ; il est difficile de définir si, à ces niveaux d’écart inférieurs à 40 µg/m³ les pointes sont atypiques ou pas.

Pour chaque pointe observée, c’est la pointe à son niveau maximal sur un quart d’heure qui est enregistrée et comptabilisée.

Le niveau de fond estimé au moment de la pointe est calculé à partir des 3 ou 4 valeurs quart horaires enregistrées avant et après l’augmentation rapide des teneurs (cf. Figure 3).

Figure 3 : Graphe explicatif des écarts entre niveaux de fond estimé et pointe atypique (ex du 05/03/04)



Le tableau ci-dessous relate l’occurrence des pointes par année depuis 2003 jusqu’à 2009, les moments de la journée auxquels se produisent ces pointes, les écarts par rapport au niveau de fond estimé minimums et maximums (tableau détaillé en Annexe 1).

Tableau 1 : informations relatives aux pointes atypiques d’ozone enregistrées

ANNEE	NOMBRE DE POINTES OBSERVEES	HORAIRES DES POINTES (Majoritaires)	ECART ENTRE POINTE ATYPIQUE ET NIVEAU DE FOND ESTIME Min - Max(µg/m³)
2003	8	Milieu à fin de matinée	Min : 49 – Max : 162
2004	10	Fin de matinée	Min : 42 – Max : 77
2005	32	Fin de matinée, milieu d’après-midi et début de nuit	Min : 40 – Max : 112
2006	41	Fin de nuit, début de matinée, fin de journée, début et milieu de nuit	Min : 40 – Max : 419
2007	11	Début de nuit	Min : 45 – Max : 112
2008	24	Début de nuit, fin de nuit, fin de journée, début de matinée	Min : 46 – Max : 171
2009 (au 23/09/2009)	26	Début et milieu de nuit, milieu de matinée et fin de journée	Min : 42 – Max : 104

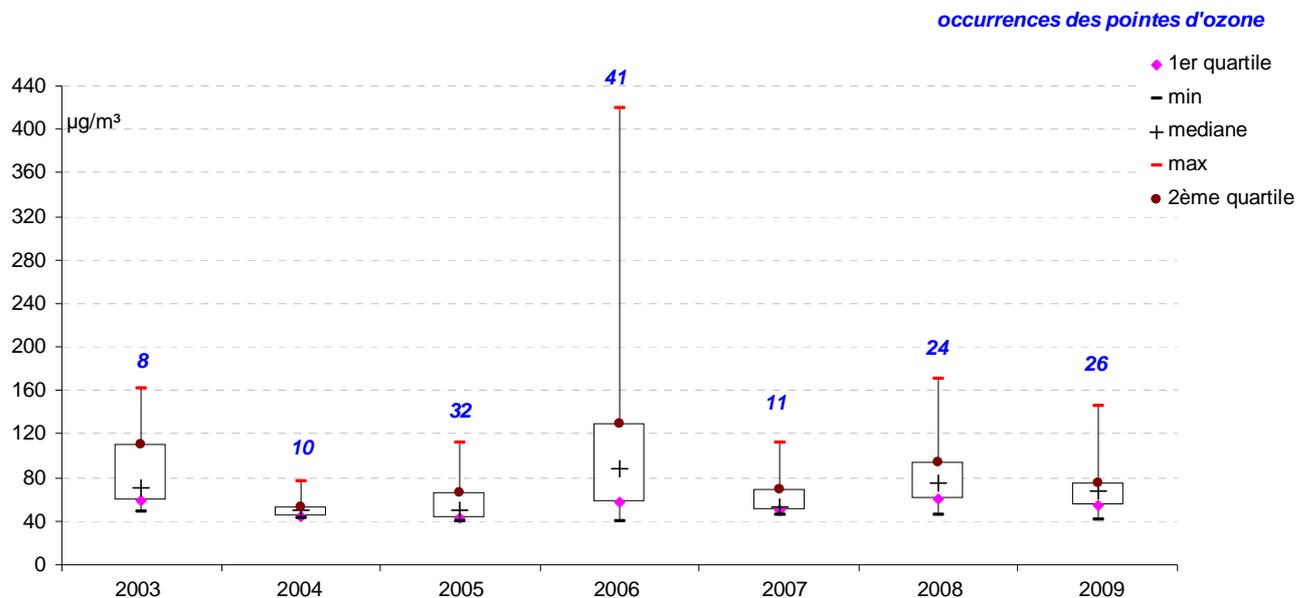
Entre 2003 et 2006, le nombre des pointes atypiques augmente avec un maximum de 41 pointes en 2006, et l’écart maximum entre la pointe et le niveau de fond (419 µg/m³) est atteint cette année-là.

En 2007, le nombre de pointes diminue fortement pour augmenter à nouveau en 2008 et 2009, tout en restant moins important qu’en 2005 et 2006.

Ces pointes ont lieu la plupart du temps aux heures de la journée les moins favorables à la formation d’ozone, notamment la nuit. La plupart sont observées entre les mois de mai et d’octobre (quelques occurrences néanmoins les autres mois de l’année).

L’année 2006 est marquée par des écarts importants entre niveaux de pointe et niveaux de fond (cf. Figure 4 ci-dessous).

Figure 4 : « Box Plot » des écarts entre niveau de pointe et niveau de fond estimé au moment de la pointe – 2003 à 2009



Stat	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
1er quartile	59	45	43	57	51	60	54
min	49	42	40	40	45	46	41
mediane	71	51	50	89	53	75	68
max	162	77	112	419	112	171	146
2ème quartile	111	53	66	129	69	94	76

## 1.2.2. ANALYSE AU REGARD DE LA STATION DE MANOSQUE

La station de Manosque est la seconde station de mesure d’ozone du département des Alpes de Haute Provence. La pollution photochimique est assez homogène à l’échelle de la région et a fortiori sur un même département ; les niveaux d’ozone sur les Alpes de Haute Provence sont bien corrélés (cf. Tableau 2)

*Tableau 2 : Corrélations entre les mesures d’ozone de Manosque et de Château-Arnoux Saint-Auban de 2003 à 2009*

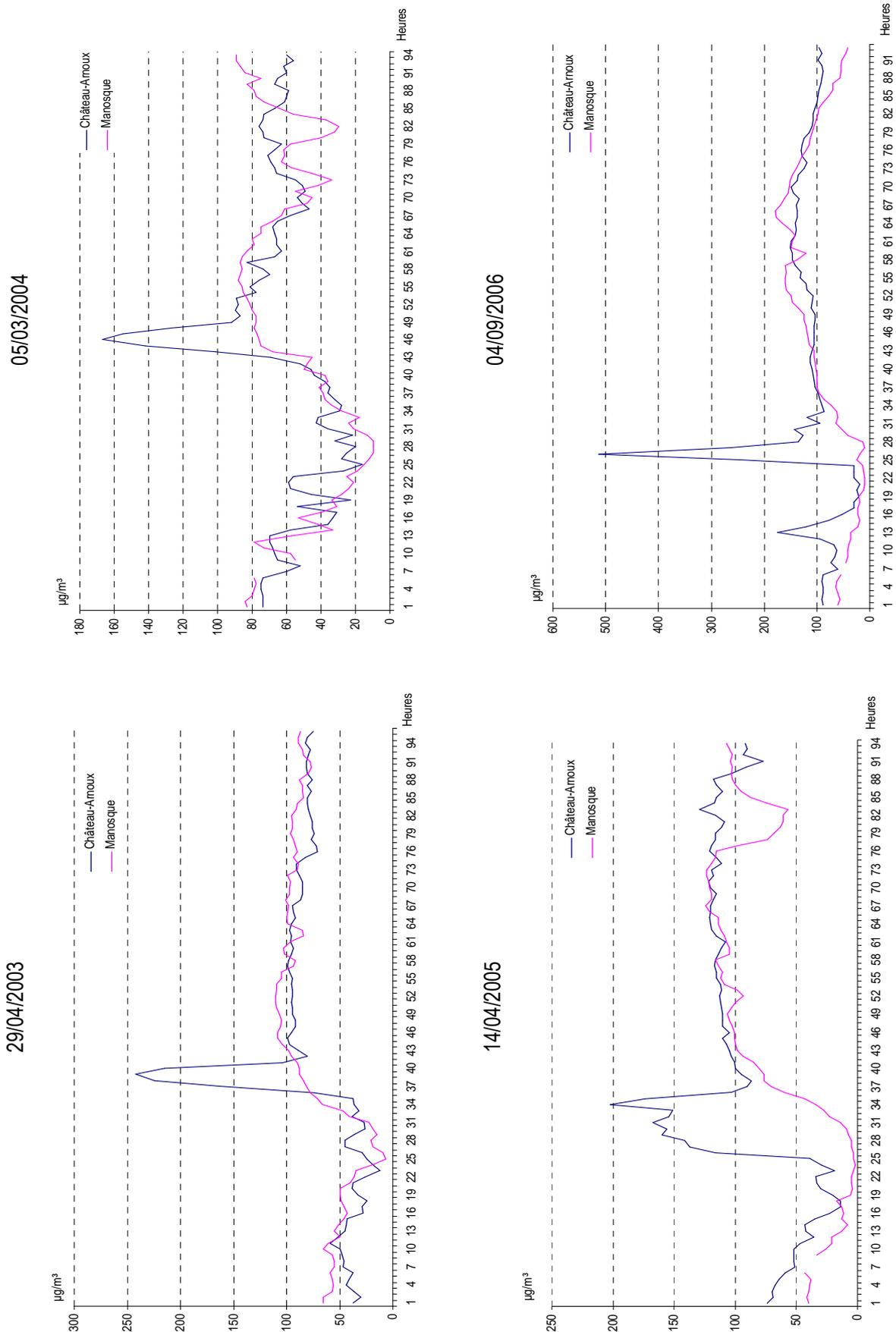
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Coefficient de Corrélation horaire par an	0.86	0.83	0.87	0.87	0.86	0.85	0.83
Coefficient de Corrélation quart-horaire par an	0.85	0.81	0.86	0.85	0.85	0.83	0.81

Par leur fréquence assez limitée, les pointes n’impactent pas la corrélation annuelle entre les deux stations de mesure : sur la période 2003-2009, l’écart de corrélation n’excède pas 0.02.

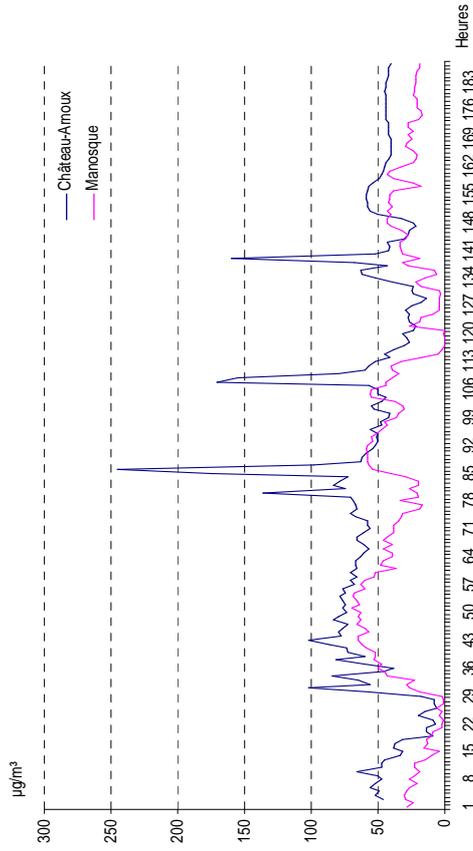
Cependant, les pointes ponctuelles constatées à Château-Arnoux ne sont pas corrélées aux niveaux d’ozone de Manosque : on peut le constater sur les courbes des pointes maximales observées chaque année de 2003 à 2009 sur la Figure 5.

L’étendue du phénomène ne semble donc pas s’étendre jusqu’à Manosque.

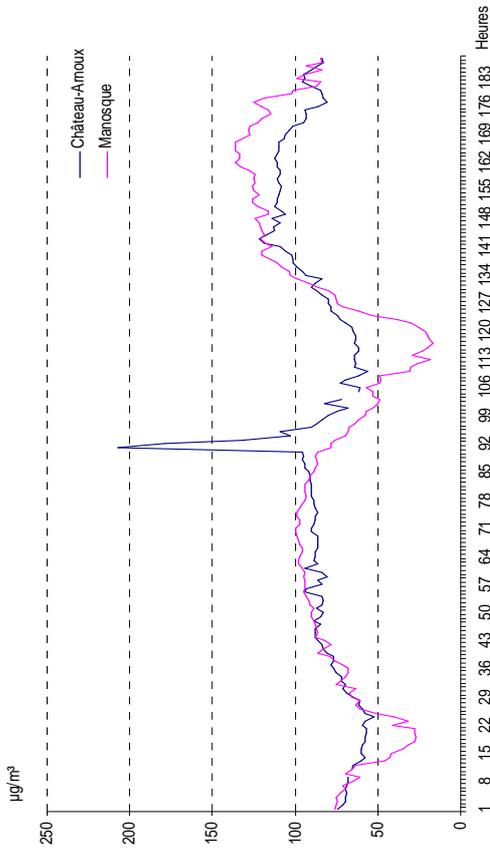
Figure 5 : Pointes maximales d'ozone relevées chaque année de 2003 à 2009 à Château-Arnoux en regard des niveaux d'ozone de Manosque



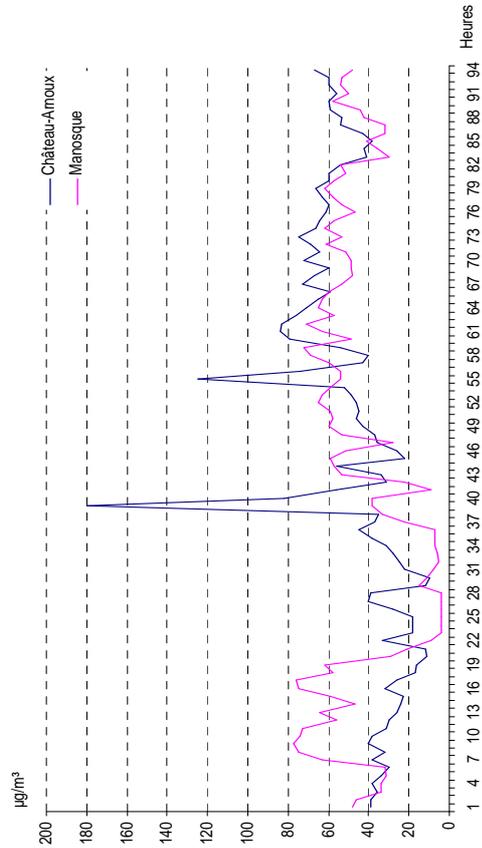
21 et 22/10/2008



28 et 29/06/2007



18/09/2009



### 1.3. HYPOTHESES

Les premières pistes d'investigation peuvent s'orienter vers un éventuel dysfonctionnement de l'analyseur. La société en charge de la maintenance des analyseurs d'Atmo PACA est intervenue à de nombreuses reprises sur l'analyseur d'ozone de Château-Arnoux sans constater de problèmes techniques qui pourraient expliquer les pointes atypiques. L'analyseur a même été changé le 10/03/2006 et le 21/11/2008 ; les pointes ont persisté malgré tout.

L'hypothèse d'un dysfonctionnement de l'analyseur est donc écartée.

Les études menées par l'INERIS<sup>1</sup> sur des pointes d'ozone « hors normes », formées dans des circonstances qui ne répondent pas aux critères habituels de formation d'un épisode de pollution photochimique, conduisent à trois hypothèses sur l'origine de ces pointes atypiques (Zdanevitch et al, 2002).

La première met en cause la méthode de mesure employée. L'instrument le plus utilisé par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) est un analyseur par absorption UV, fonctionnant grâce à une lampe à mercure. Cet appareil est sensible à différents interférents. Dans ce cas, la pointe observée signalerait la présence d'un composé indéterminé dans des concentrations inconnues, **l'interférent**. Ce dernier se comporterait comme de l'ozone et entraînerait l'augmentation du signal de l'analyseur d'ozone.

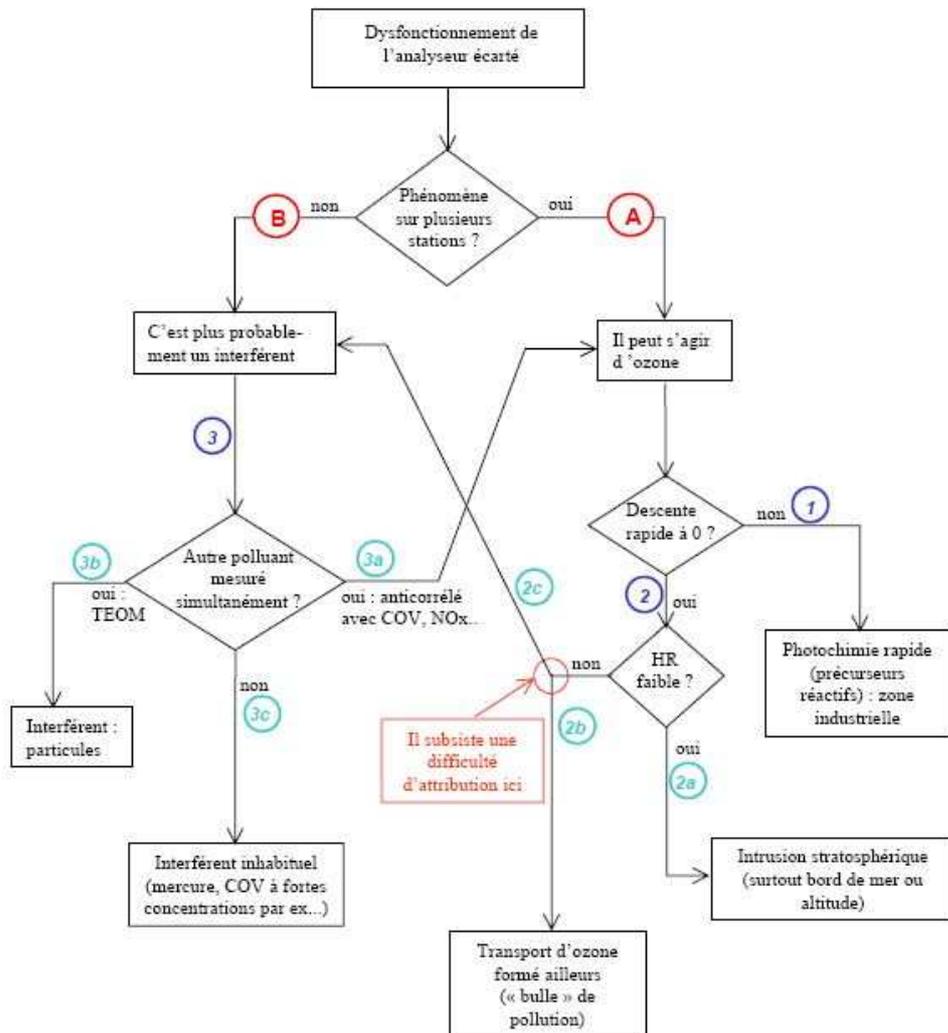
La seconde hypothèse impliquerait **l'intrusion d'ozone d'origine stratosphérique** dans notre troposphère. Ce phénomène se produit occasionnellement sous l'effet de contraintes purement météorologiques (condition anticyclonique, une humidité relative faible, etc...).

Enfin, la dernière hypothèse mettrait en cause une formation d'ozone photochimique qui nécessite pour se produire des conditions météorologiques favorables à la production d'ozone. L'intensité forte du pic et sa brièveté impliquerait **la présence et l'intervention d'un ou plusieurs composés extrêmement réactifs** dont la nature comme l'origine restent à définir.

L'INERIS a rédigé un guide pour l'interprétation des pics qui présente le schéma suivant :

---

<sup>1</sup> INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques



**Le phénomène est-il observé sur d'autres stations ?**

**Si oui : CAS A**

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que le phénomène ne se produisait pas sur l'autre station de mesure de l'ozone du département, à Manosque. S'il s'avérait toutefois que le phénomène soit reproduit ailleurs dans le département (à vérifier), il ne pourrait pas s'agir du cas A – 1 de photochimie rapide car cela impliquerait une lente diminution des niveaux (dégradation/dépôt) ; ce qui n'est pas le cas ici puisque le retour à « la normale » des niveaux est très rapide.

Il s'agirait alors du cas A – 2 :

2.a : il pourrait s'agir d'une intrusion stratosphérique. Mais cet événement reste exceptionnel, très localisé, de durée courte, et les circonstances dans lesquelles il se produit sont difficiles à mesurer ou à déterminer selon les paramètres météorologiques couramment mesurés. Cependant, l'intrusion d'air stratosphérique se caractérise souvent par une humidité relative très faible (on peut dans certains cas descendre de 100 % jusqu'à peine 20 % en Humidité Relative), bien que ce paramètre seul ne suffise pas à indiquer qu'il s'agit d'une intrusion stratosphérique (Zdanevitch et al, 2002).

Si l'on observe quelques journées où les pointes d'ozone se sont produites la nuit (cf. Annexe 2), on constate un comportement habituel de l'humidité relative avec un pourcentage plus important la nuit que la journée et pas de diminution significative au moment des pointes d'ozone.

La rareté du phénomène d'intrusion stratosphérique et ces derniers éléments devraient permettre d'écarter ce cas.

2.b : s'il s'agissait d'un transport d'ozone formé ailleurs, l'historique des différents pics d'ozone constatés sur la région, montrerait ces pointes sur d'autres stations de mesure, ce qui n'est pas le cas.

2.c : ces conclusions nous ramènent à l'hypothèse de la présence d'un interférent.

### **Si non : CAS B :**

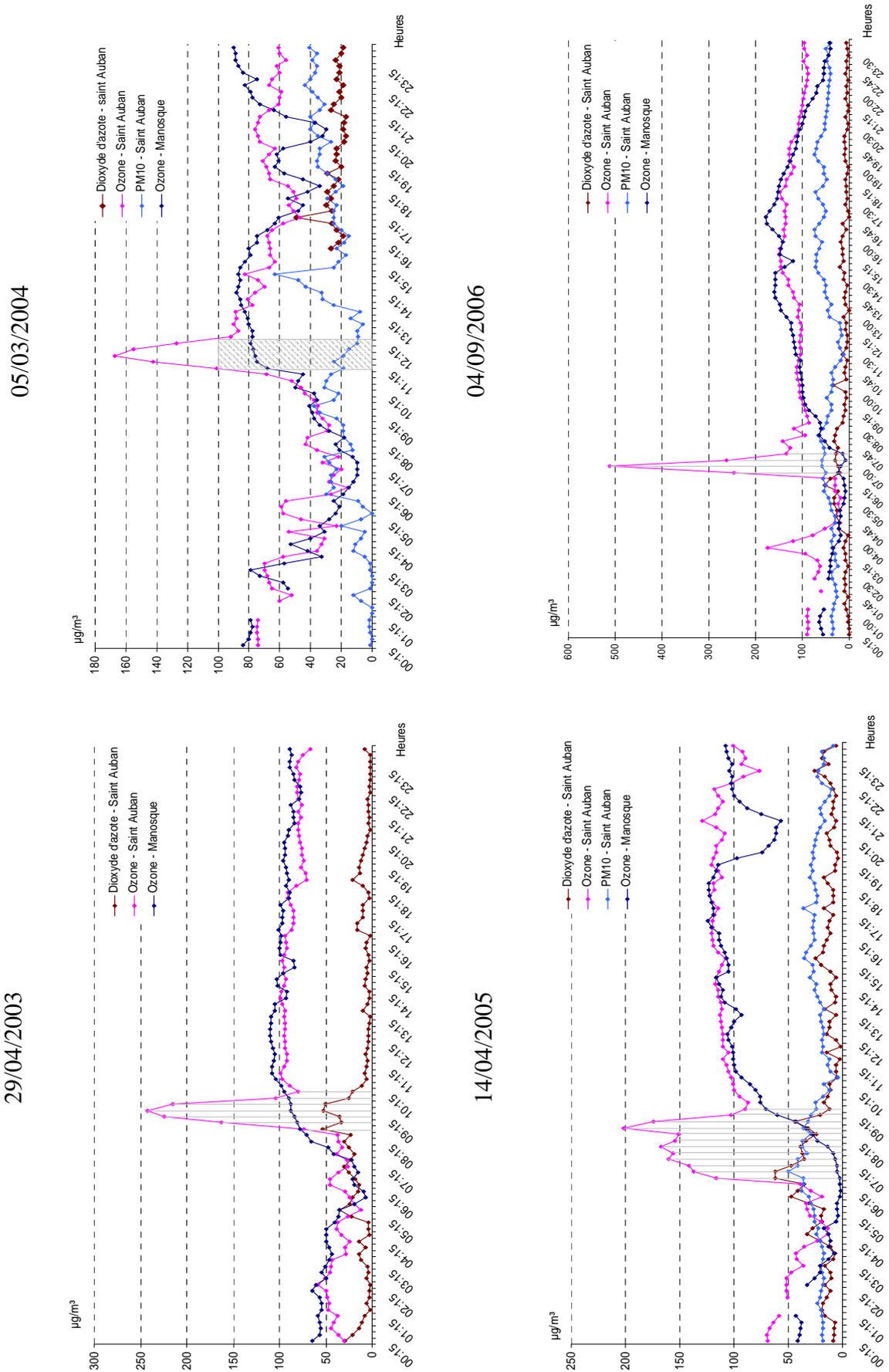
Si l'on considère que le phénomène est très localisé, on arrive à l'hypothèse d'un interférent.

D'autres polluants tels que le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et les particules (PM10) ont été mesurés à la station de Château Arnoux de 2003 (2004 pour les PM10) à 2006.

**L'analyse du comportement de ces polluants au moment des pointes d'ozone de ces années-là conduit à l'hypothèse 3.c d'un interférent inhabituel** tel le mercure ou certains COV en fortes concentrations (benzaldéhyde, phénol, ortho-crésol, styrène,... (Zdanevitch et al, 2002)....

En effet, le NO<sub>2</sub> mesuré au moment de la pointe d'ozone n'est pas anticorrélé à l'ozone comme il l'est le reste du temps. On ne relève pas non plus sur le TEOM (appareil de mesures des particules) d'augmentation particulière pendant ces pointes. Il ne devrait donc pas s'agir d'une interférence de type particules (cf. Figure 6 : Courbes des niveaux de NO<sub>2</sub> et PM10 au moment des pointes d'ozone atypiques maximums de 2003 à 2006).

Figure 6 : Courbes des niveaux de NO<sub>2</sub> et PM10 au moment des pointes d'ozone atypiques maximums de 2003 à 2006



Une information importante est aussi à prendre en considération : l'usine Arkema de Saint-Auban (Atofina jusqu'en 2004), située à environ 1.5 km au sud de la station de mesure (cf. Figure 7), est une industrie spécialisée dans la production de chlore qui utilisait jusqu'en 2006 le procédé dit de « cellule à cathode de mercure » pour assurer l'électrolyse des solutions. En mars 2006 ce procédé a été arrêté. Le démantèlement de l'unité concernée a commencé fin 2006 (retrait du mercure, nettoyage...). En septembre 2009, 90% de l'unité était démantelée (toutes les parties mercurielles ont été enlevées).

Les émissions de mercure et de ses composés dans l'air, issues de l'usine Arkema de Saint Auban et déclarées au Registre Français des Emissions Polluantes sont passées de 232 kg/an en 2003 à 30 kg/an en 2006. Ces émissions ne sont plus déclarées depuis la fermeture de l'unité. Dans l'eau, elles sont passées de 23 kg/an en 2003 à 7.6 kg/an en 2006 et 1.5 kg/an en 2009.

Cependant, l'arrêt de ces rejets de mercure par l'usine ne devrait pas effacer la présence de ce métal dans l'environnement immédiat de l'usine (eau, sol et air). En effet, le mercure sous forme métallique est quasiment insoluble dans l'eau, faiblement mobile dans les sols et volatil. Il peut donc rester dans l'environnement et émettre des vapeurs de mercure dans l'air pendant des années. Le comportement des dérivés du mercure (composés organiques ou inorganiques) dans l'environnement est variable en fonction des composés, mais certains peuvent aussi être volatilisés (INERIS, 2010). D'autre part, l'usine incinère encore des déchets issus d'autres sites Arkéma pouvant contenir du mercure.

Ainsi, la présence de mercure dans l'environnement proche de la station de Château Arnoux renforce l'hypothèse d'un interférent, qui serait l'interférent mercure.

De plus, les COV émis par l'usine Arkema et déclarés au Registre des Emissions Polluantes sont principalement des composés chlorés qui ne sont pas répertoriés comme interférents potentiels pour l'ozone (Zdanevitch et al, 2002).

Des études sur d'autres régions, au Havre notamment, ont aussi montré des pointes atypiques d'ozone de même type et du même ordre de grandeur que celles observées à Saint Auban (Detournay et al, 2004).

L'analyse parallèle des pointes d'ozone et de mercure a mis en évidence le lien entre cet interférent et les niveaux d'ozone observés.

L'analyse des directions de vent à la station Météo France de Saint Auban au moment des pointes « atypiques », n'a pas permis de cibler une direction privilégiée. Les vents au moment des pointes sont très disparates (Nord-Est, Sud-Est, Sud-Ouest, Nord-Ouest...) avec environ le même nombre d'occurrences pour chaque direction et des vitesses de vent variables (vents faibles à modérés), étude réalisée sur les pointes des années 2008 et 2009, (cf. Annexe 1).

Figure 7 : Situation géographique du site de mesure / usine Arkema



### 1.3.1. CAS DE L'INTERFERENT MERCURE

#### CONTEXTE REGLEMENTAIRE

En France, il n'existe pas de seuil réglementaire (« valeur cible ») en ce qui concerne le mercure dans l'air ambiant, seuil à partir duquel on considère que l'on fait courir un risque aux populations. Cette absence est principalement justifiée par référence à la réglementation communautaire, laquelle ne comporte pas de valeur cible en ce qui concerne le mercure ([directive 2004/107/CE sur l'air, décembre 2004](#)).

Néanmoins, il existe dans la littérature scientifique des valeurs repères appelées Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR), en-dessous desquelles il n'a pas été observé d'effets nocifs sur la santé ([INERIS, 2005](#)).

Selon la fiche de données toxicologiques et environnementales relative au mercure et à ses dérivées, rédigée par l'INERIS et mise à jour en septembre 2010, différentes valeurs toxicologiques de référence (VTR) ont été établies par différents organismes (cf. Annexe 5).

Suite à une analyse approfondie des justifications scientifiques de chaque organisme ayant établi ces VTR, l'INERIS a retenu en 2009 la valeur de l'OEHHA<sup>2</sup> comme valeur toxicologique de référence en termes d'exposition chronique au mercure par inhalation :

<sup>2</sup> OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (California)

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision	Date de choix
Mercure élémentaire	OEHHA	Inhalation (chronique)	300	REL = 30 ng/m <sup>3</sup>	2008	2009

Cette valeur constitue une valeur de référence pour une exposition vie entière par inhalation pour une population générale.

## ESTIMATION DES NIVEAUX DE MERCURE A LA STATION CHATEAU ARNOUX-ST AUBAN

En supposant le mercure comme l’interférent à l’origine des pointes atypiques d’ozone, il est possible d’en estimer les teneurs à la station de mesure.

En effet, selon l’INERIS, des tests effectués sur un analyseur d’ozone du même type que celui de la station, donnent un coefficient d’interférence de 120 ppb/µg de mercure. C’est à dire qu’une augmentation du signal ozone de 240 µg correspond à 1 000 ng de mercure.

En considérant D comme la différence entre le niveau d’ozone au moment de la pointe atypique, a priori due à l’interférent, et le niveau de fond qui devrait être mesuré, la concentration C de mercure (en ng/m<sup>3</sup>) estimée comme interférent serait donc :

$$C = D * 1\ 000 / 240$$

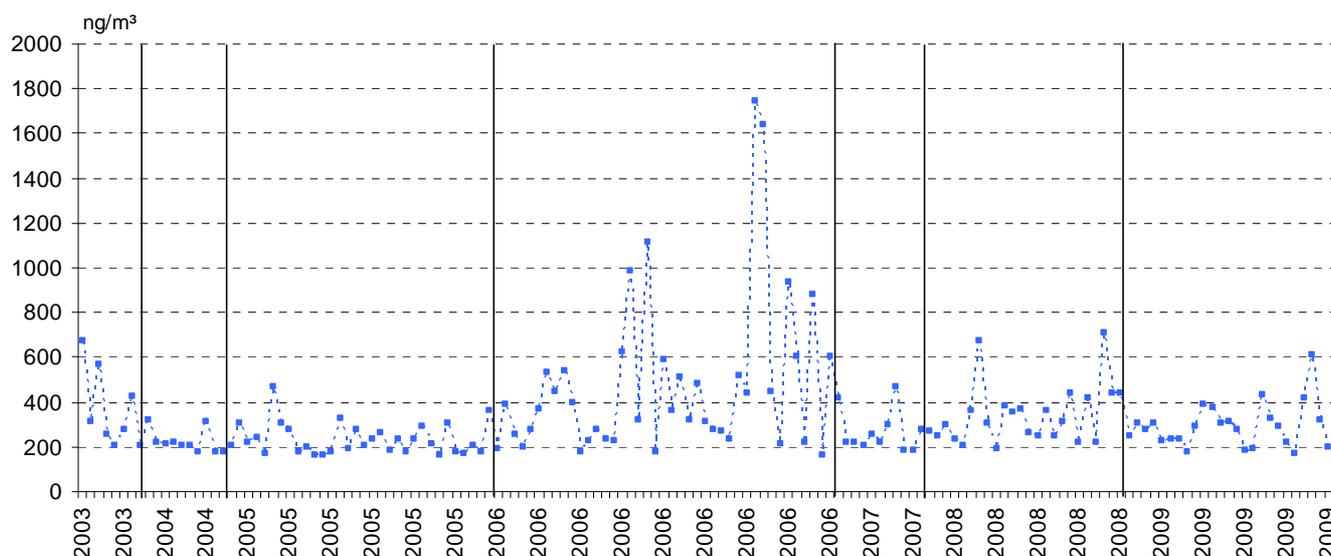
Le tableau suivant donne par année, de 2003 à 2009, les niveaux minimums et maximums de mercure estimés à la station (Tableau détaillé en Annexe 1).

**Tableau 3 : Niveaux de mercure minimums et maximums estimés à la station de mesure de Château-Arnoux au moment des pointes atypiques d’ozone de 2003 à 2009**

En ng/m <sup>3</sup>	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Niveau de mercure minimum estimé	204	175	167	167	188	192	171
Niveau de mercure maximum estimé	675	321	467	<b>1746</b>	467	713	608
Niveaux moyens	366	223	233	<b>481</b>	268	343	290

La Figure 8 présente les niveaux de mercure estimés au moment des pointes d’ozone atypiques enregistrées à la station de mesure de Château-Arnoux de 2003 à 2009.

Figure 8 : Niveaux de mercure estimés à la station de mesure de Château-Arnoux de 2003 à 2009 lors des pics d'ozone.



La concentration de mercure estimée étant directement proportionnelle à la différence entre les concentrations d'ozone de pointes et de fond, les maxima sont logiquement atteints en 2006, au moment des pointes ozone les plus importantes.

Au regard de la valeur toxicologique de référence, les niveaux de mercure estimés ne sont pas négligeables. Ils restent toutefois ponctuels, de courte durée, et apparaissent au maximum une quarantaine de fois dans l'année.

Par ailleurs, ces estimations sont réalisées au niveau de la station de mesure située à environ 1.5 km au nord de l'usine Arkema. Il serait pertinent de réaliser des mesures de mercure en continu autour de l'usine pour vérifier si ce métal est bien présent dans l'air et en préciser alors les teneurs de fond et de pointe.

## 1.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Des pointes d'ozone considérées comme « atypiques » sont observées depuis 2003 sur la station de mesure de Château-Arnoux Saint-Auban. Ces pointes sont de courte durée- un quart d'heure à une heure - à des moments de la journée peu favorables à la formation d'ozone, notamment la nuit. Les écarts entre le niveau de pointe et le niveau de fond estimé au même moment peuvent atteindre environ 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (écart maximum enregistré en 2006).

Ces pointes se produisent généralement entre mai et octobre, le nombre le plus important d'occurrences, 41 fois, ayant eu lieu en 2006, notamment en été.

Une autre station permanente mesure l'ozone sur le département, à Manosque : les mesures d'ozone des deux sites sont très bien corrélées tout au long de l'année. Les pointes fugitives observées à Saint Auban ne sont toutefois pas observées à Manosque.

Des études menées par l'INERIS sur des pointes d'ozone « hors normes » ont conduit à trois hypothèses : il pourrait s'agir soit de photochimie rapide (précurseurs réactifs ou « bulle » de pollution), soit d'intrusion stratosphérique, soit d'un interférent.

L'analyse des données de 2003 à 2006 sur Saint Auban permet d'envisager l'interférent comme une piste sérieuse. Plusieurs COV peuvent être considérés comme des interférents à partir d'un certain niveau de concentration. Le mercure gazeux pourrait aussi être interférent. En effet, la station de mesure d'Atmo PACA est proche du site industriel d'Arkema situé à environ 1.5 km au sud, spécialisé dans la production de chlore et qui utilisait jusqu'en 2006 un procédé dit de « cellule à cathode de mercure ».

Mais le métal resterait toutefois présent après 2006 dans l'environnement proche du site, notamment dans l'eau, le sol et dans l'air par volatilisation. Par ailleurs, Arkéma reçoit encore des déchets contenant des résidus mercuriels issus d'autres usines pour les incinérer. Le mercure pourrait agir comme interférent à la mesure de l'ozone.

Si c'est le cas, connaissant le coefficient d'interférence pour le mercure associé au type d'analyseur d'ozone installé sur le site de Saint-Auban (une augmentation du signal ozone de  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  correspond à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de mercure), les niveaux de mercure peuvent être estimés à la station au moment des pointes « atypiques » d'ozone à des teneurs entre  $167$  et  $1746 \text{ ng}/\text{m}^3$  entre 2003 et 2009 (niveaux ponctuels, de courte durée, apparaissant un nombre de fois limité dans l'année).

Même s'il n'existe pas de seuil réglementaire pour le mercure dans l'air ambiant, ces estimations ne sont pas négligeables au regard de la valeur toxicologique de référence de  $30 \text{ ng}/\text{m}^3$  par l'OEHHA et retenue par l'INERIS comme valeur de référence pour une exposition chronique par inhalation pour une population générale (cf. Annexe 5).

Ces teneurs sont estimées au niveau de la station de mesure de Saint Auban et ne donnent pas d'indication sur les teneurs qui pourraient être mesurées à proximité immédiate de l'usine.

Au regard des risques que présente le mercure pour la santé, il a été convenu suite à une réunion en préfecture des Alpes de Haute Provence, réunissant la DREAL PACA, les DREAL, DDASS et préfecture des Alpes de Haute Provence, Arkema, la commune de Saint Auban, l'INERIS et Atmo PACA en décembre 2009, de réaliser une campagne de mesure du mercure au niveau de la station de mesure de la qualité de l'air de Château-Arnoux Saint Auban afin de vérifier s'il s'agit bien de l'interfèrent supposé, et d'en évaluer ses teneurs.

Pour une description complète et pour bien appréhender les phénomènes, des mesures simultanées de COV ont été effectuées.

Cette campagne est présentée dans le chapitre qui suit « 2. Protocole de mesure n°1 et résultats ».

## 2. PROTOCOLE DE MESURE N°1 ET RESULTATS

### 2.1. PROTOCOLE DEPLOIE

Pour apporter le plus rapidement possible des informations sur les interférents éventuels et leurs teneurs, notamment pour le mercure, un premier protocole a été mis en place à partir des moyens de mesure existants.

Des tubes d’Hopcalite, tubes actifs, sont utilisés habituellement par Arkema pour la surveillance du mercure en situation professionnelle sur le site de l’usine. Ces types de tubes peuvent être utilisés pour donner une estimation des niveaux de fond du mercure dans l’air ambiant.

Ces tubes ont été mis à la disposition d’Atmo PACA pour mesurer le mercure dans l’air ambiant au niveau de la station permanente : deux pompes ont été prêtées par Arkema et installées pour permettre la mesure en deux points sur la station pendant environ un mois et demi (de fin décembre 2009 à mi-février 2010). Les mesures ont été effectuées sur des périodes d’une semaine à quinze jours (le seuil de détection des tubes demande un certain niveau de mercure pour que celui-ci soit détecté – seuil de quantification = 4 ng/m<sup>3</sup> – d’où la nécessité de réaliser une mesure sur au moins une semaine). Arkema a effectué la pose et la dépose des tubes sur le site pendant la période et a réalisé l’analyse des tubes.

Des mesures de COV ont été effectuées en parallèle sur des journées choisies. Atmo PACA a mis en place trois canisters prélevant successivement avec des durées de prélèvement de 24h, les 18, 19 et 20 décembre 2009.

Dans un second temps, la mesure du mercure a pu être réalisée en continu sur la station pendant un mois, de mi-février à mi-mars. En effet, après l’acquisition par Arkema du Lumex, appareil portatif de mesure du mercure en continu, ce dernier a été prêté à Atmo PACA pour la réalisation des mesures sur le site. Les données ont été récupérées tous les deux jours par un roulement entre Arkema et Atmo PACA.

Des mesures de COV à partir de canisters ont été mises en place : le prélèvement était déclenché à la condition d’une pointe ozone à 90 µg/m<sup>3</sup> sur un pas de temps 10 s à partir du 10 mars 2010.

### 2.2. RESULTATS

#### Première série de mesures :

##### 1. Mesures par tubes d’Hopcalite :

Les concentrations relevées sur les tubes sont comprises entre moins de 4 et 8 ng/m<sup>3</sup> de mercure de mi-décembre à mi-février.

**Tableau 4 : concentrations de mercure (Hg) observées à la station Atmo PACA de Château Arnoux - prélèvements sur cartouches Hopcalite-**

date de prélèvement		durée de prélèvement	concentration moyenne mesurée
début	fin	jours	Hg ng/m <sup>3</sup>
07/12/2009	14/12/2009	7	8
07/12/2009	21/12/2009	14	<4
14/12/2009	28/12/2009	14	<4
21/12/2009	04/01/2010	14	<4
28/12/2009	12/01/2010	14	<4
04/01/2010	18/01/2010	14	<4
12/01/2010	25/01/2010	13	<4
18/01/2010	01/02/2010	14	<4
25/01/2010	09/02/2010	15	6

Les concentrations ubiquitaires de mercure total dans l’air ambiant ont été évaluées entre 1 et 4 ng/m<sup>3</sup> (INERIS, 2010). Les résultats des mesures des tubes montrent des concentrations équivalentes voire supérieures.

Elles restent toutefois inférieures à la valeur toxicologique de référence.

Ce sont des concentrations moyennées sur des périodes de 7 à 15 jours. Cette méthode de prélèvement ne permet donc pas de détecter des phénomènes de pointe.

Cette première étape permet d’attester de la présence de mercure et fournit une estimation des niveaux de fond de mercure au niveau de la station d’Atmo PACA. Elle ne permet pas de confirmer les niveaux de pointe estimés dans la première partie (cf. chap.1.3.1).

## 2. Mesures de COV :

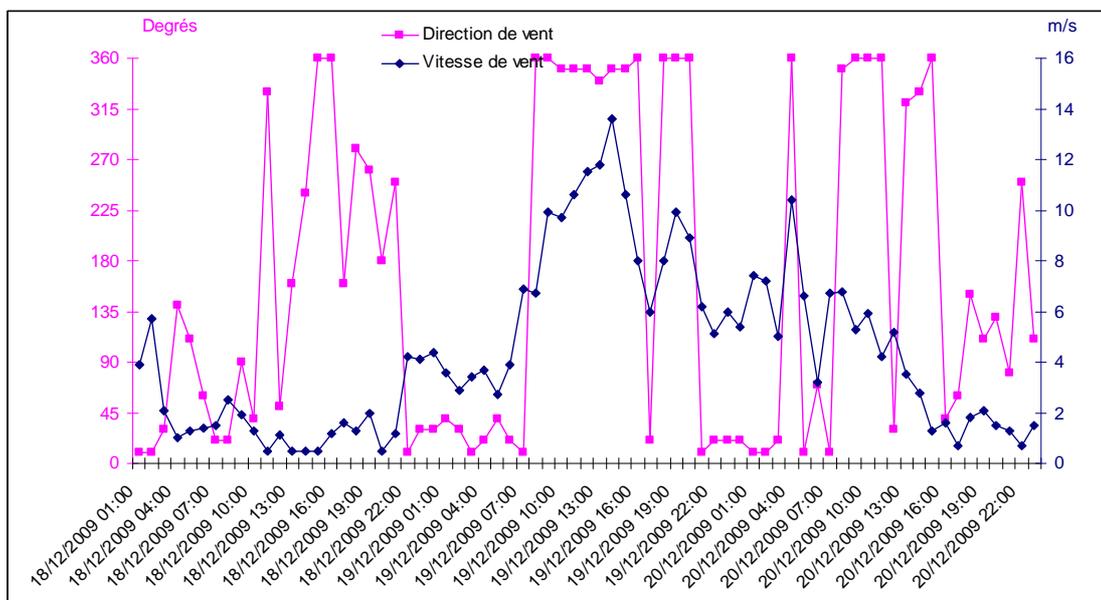
Des canisters ont été installés sur la station de mesure de Château-Arnoux entre le 18 et le 20 décembre 2009 pour mesurer les composés organiques volatils au niveau de la station et vérifier si les teneurs enregistrées peuvent justifier une interférence de la mesure d’ozone.

Parmi les principaux COV étudiés dans la littérature et par l’INERIS, qui donnent une interférence forte sur les analyseurs d’ozone du type de celui utilisé sur la station de Château-Arnoux, on trouve : le styrène, le 2,5-diméthylstyrène, le naphtalène, le benzaldéhyde, l’o-crésol, le phénol, le 2,4-diméthylphénol, le 2-nitrotoluène, le 2-méthyl-4-nitrophénol (INERIS, 2010).

Les analyses des COV réalisées par le LIC (Laboratoire Interrégional de Chimie) (fournies en annexe 3), permettent d’avoir les concentrations en moyenne sur 24h d’un certain nombre de COV au niveau de la station entre le 18/12 et le 20/12/2009. Mais parmi ceux-ci, seul le styrène est considéré comme interférent. Les teneurs de styrène mesurées sont de 0.04 ppbv.

Les vitesses et directions de vent constatées à la station météo de Saint Auban durant les périodes de prélèvement sont assez disparates : du 18/12 au 19/12, le vent a été faible à modéré avec des directions parfois plutôt nord, d’autres fois plutôt sud. Du 19/12 au 20/12, le vent est beaucoup plus soutenu et de direction nord majoritaire (cf. graphe ci-dessous).

Figure 9 : Directions et vitesses du vent à la station Météo France de Saint Auban du 18/12 au 20/12/2009



Sur les deux périodes les concentrations de styrène restent équivalentes et faibles.

Or, les études ont montré que l’interférence avec les composés organiques volatils étudiés à des concentrations d’environ 100 ppbv (ordre de grandeur 10 000 fois plus élevé que ce qui a été mesuré) ne saurait expliquer les pics parfois très élevés d’ozone (de l’ordre de 400 à 500 µg/m<sup>3</sup>) observés sur le terrain. Soit le phénomène d’interférence est dû à d’autres composés, qui n’ont pas pu être étudiés du fait de leur difficulté de mise en œuvre, soit il s’agit du genre

de composés étudiés mais à des concentrations dans l'air ambiant, dans la zone autour de l'analyseur, considérables (supérieures à la ppmv – 1 ppmv = 1000 ppbv). Pour qu'il y ait interférence à des niveaux tels qu'on a pu les constater auparavant, il faudrait des concentrations d'un ordre de grandeur 100 000 fois plus élevées que ce qui a été mesuré entre le 18/12 et le 20/12/2010.

Les mesures effectuées montrent des résultats très en deçà qui n'impliquent pas d'interférence.

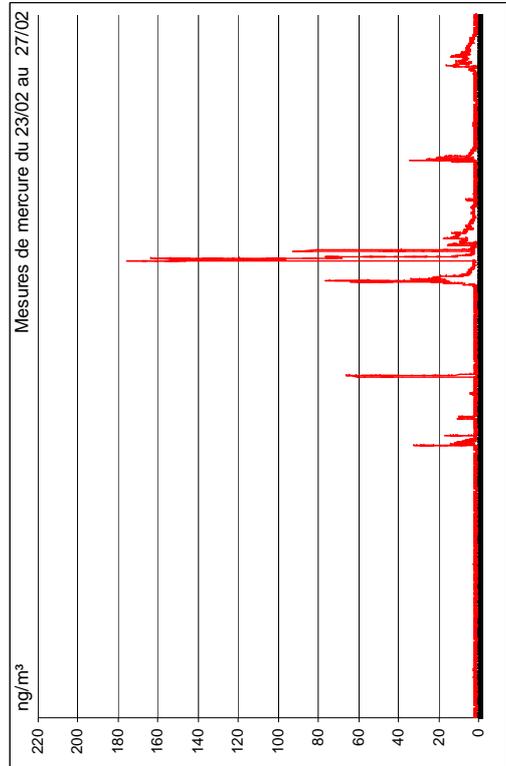
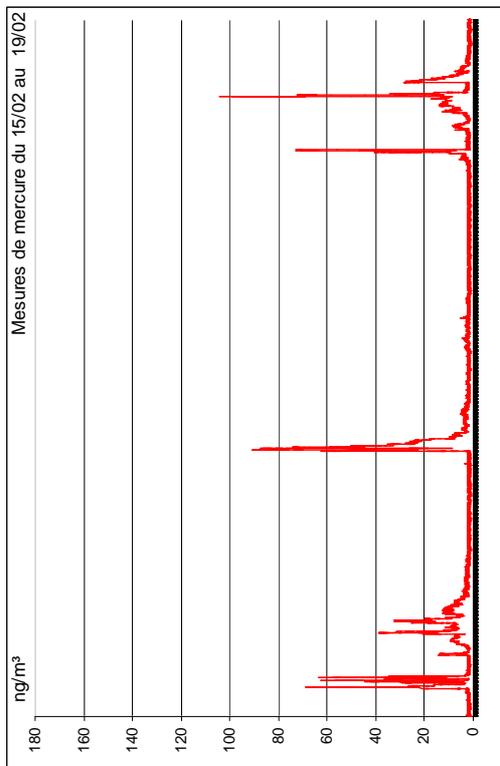
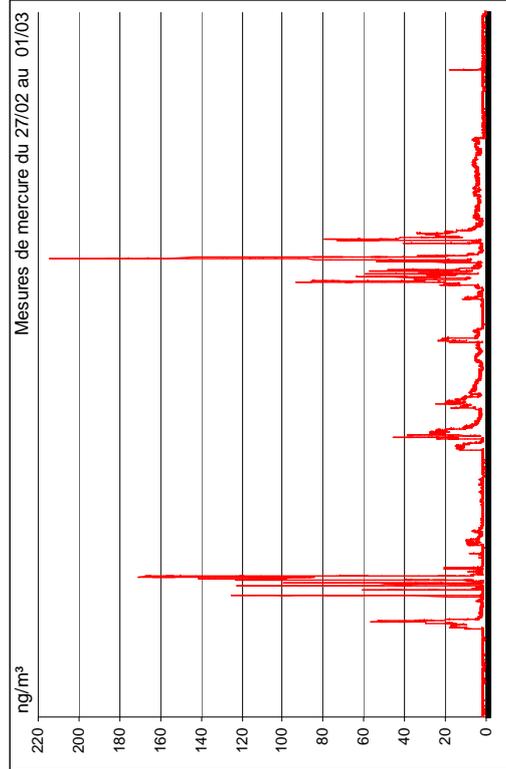
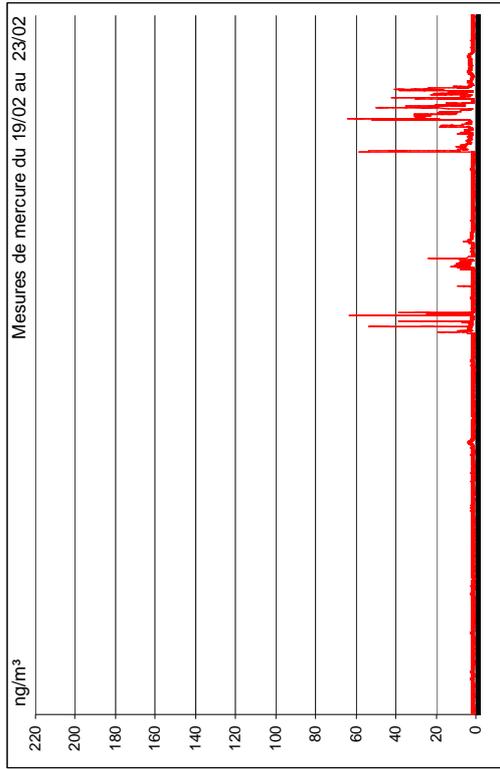
Pendant cette étape de prélèvement il est important de préciser qu'aucune pointe atypique d'ozone telle que celles relevées jusque là n'a été observée. De plus, les autres COV interférents potentiels n'ont pas été mesurés et une seule manipulation « coup de poing » avec deux prélèvements de 24 h ne suffit pas pour conclure. Il faudrait compléter l'analyse avec de nouvelles mesures.

### **Deuxième série de mesures :**

#### 3. Mesures de mercure en continu :

Les mesures de mercure en continu ont été réalisées à l'aide du Lumex du 15/02 au 17/03/2010. Les résultats au pas de temps de 10 s sur cette période mettent en évidence des pointes de mercure très ponctuelles mais récurrentes et pouvant aller jusqu'à 214.5 ng/m<sup>3</sup>.

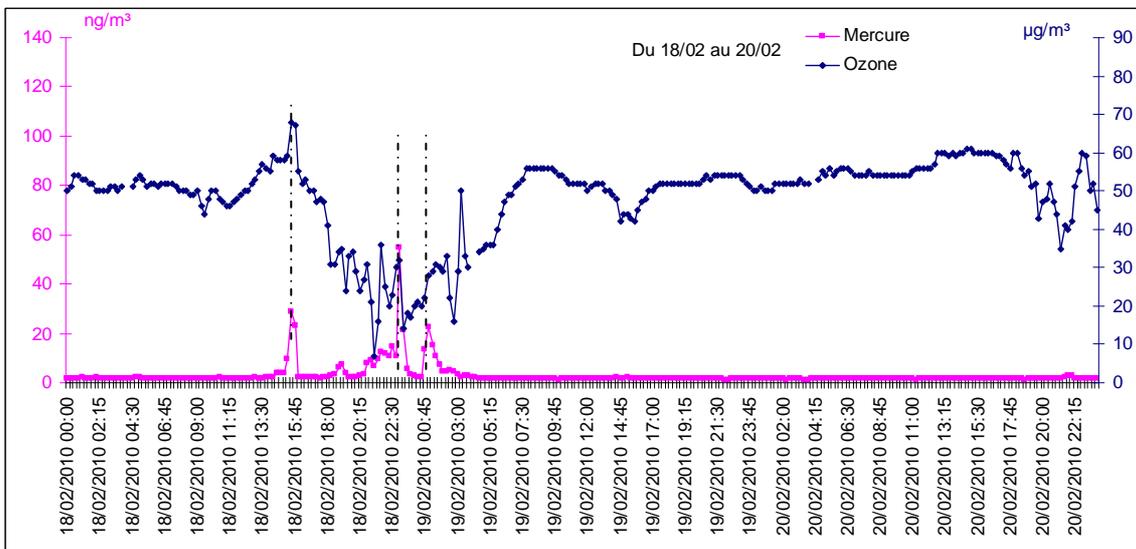
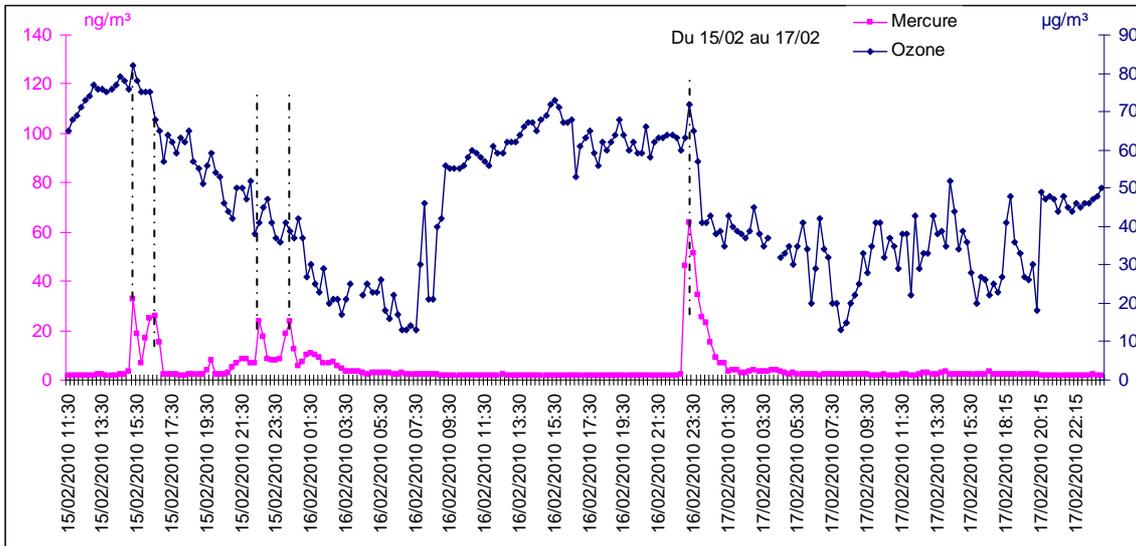
Figure 10 : Courbes des mesures de mercure au pas de temps 10 s du 15/02 au 17/03/2010

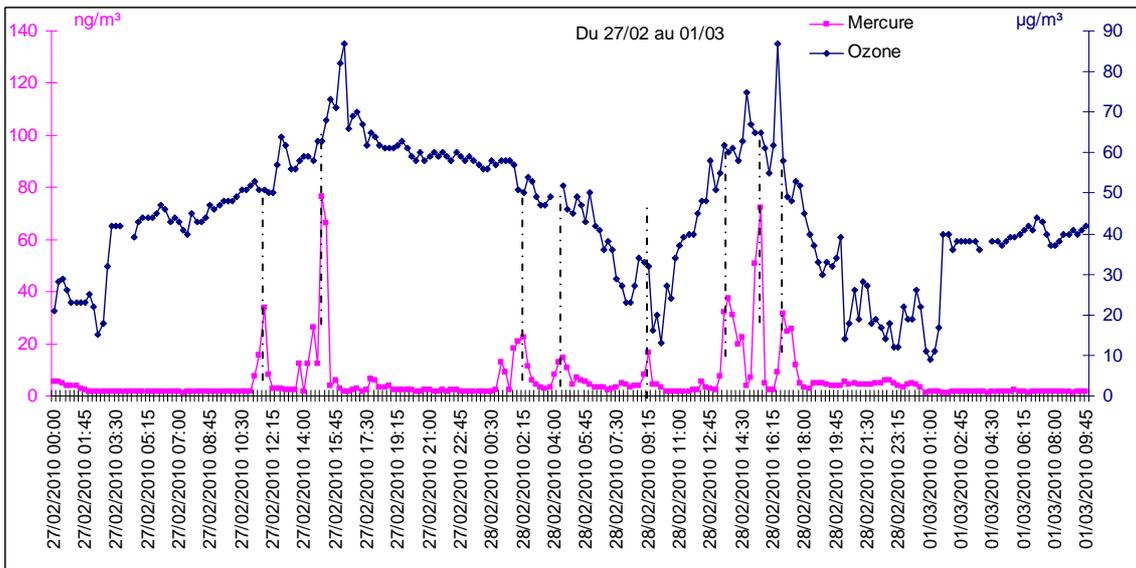
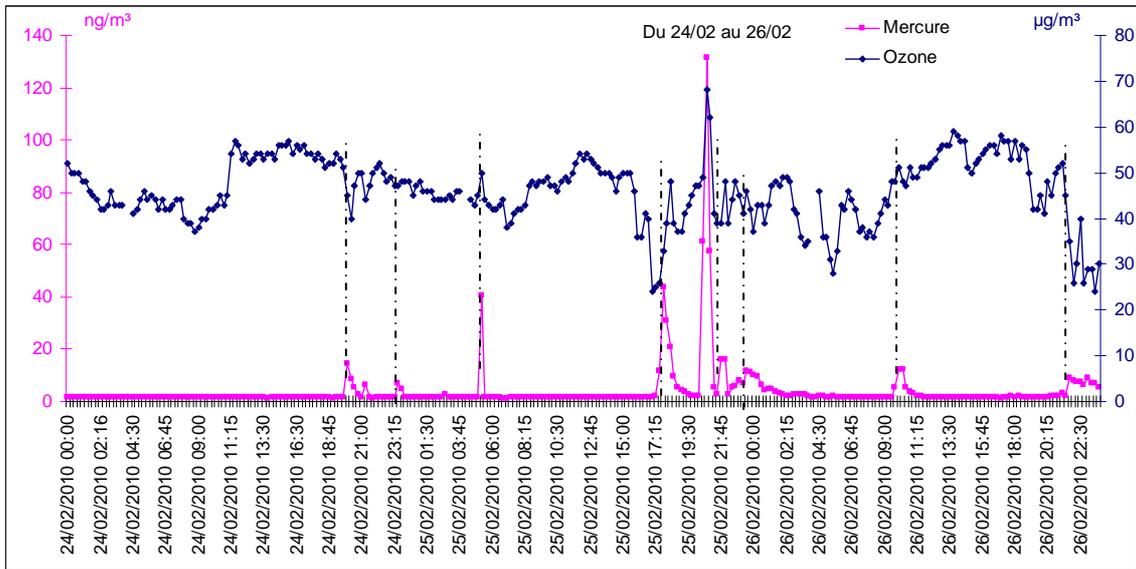
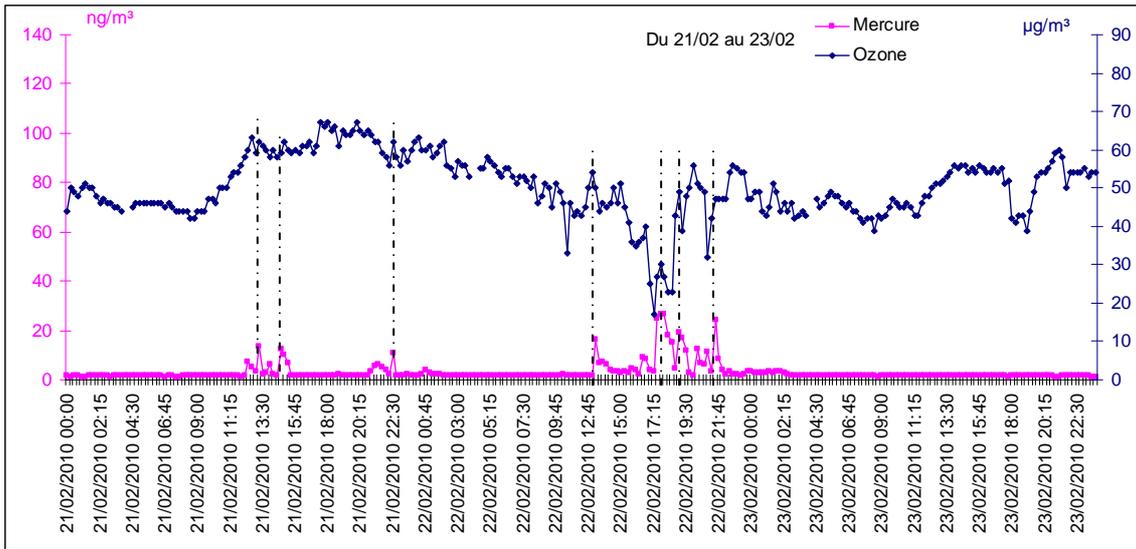




Les mesures sont donc ensuite intégrées au pas de temps quart horaire du 15/02 au 08/03/2010 pour pouvoir les comparer aux mesures d'ozone au pas de temps quart horaire. Les courbes ci-dessous présentent des zooms sur des périodes de trois jours pour plus de lisibilité.

Figure 11 : Courbes des mesures de mercure comparées à celles de l'ozone au pas de temps quart horaire du 15/02 au 08/03/2010.







sites ruraux et urbains influencés ou non (17 sites échantillonnés) et sur certains sites industriels (8 sur 11 échantillonnés), les moyennes se situent entre 1 et 4.5 ng/m<sup>3</sup> ( les 3 sites industriels restants ont des moyennes de 8, 50 et 250 ng/m<sup>3</sup>).

Il est important de préciser que durant la période de mesures en continu du mercure, il n’y a pas eu de pointes d’ozone atypiques de grande ampleur, telle qu’observées auparavant. Il n’a donc pas été possible de mesurer les niveaux de mercure au moment de pointes ozone importantes et donc de valider les estimations des niveaux de mercure réalisées sur la période 2003-2009 (cf. chap.1.3.1).

On constate cependant que les niveaux d’ozone augmentent ponctuellement au moment des pointes de mercure, de façon nette au moment des pointes les plus importantes.

Les mesures effectuées permettent de mettre en évidence la présence de mercure dans l’air ambiant au niveau de la station de mesure de Château-Arnoux Saint-Auban et cela à des concentrations non négligeables ponctuellement.

Par construction, le mercure est un interférent des analyseurs d’ozone du type de celui installé sur la station (analyseurs par absorption UV, fonctionnant grâce à une lampe à mercure).

Le coefficient d’interférence théorique déterminé par l’INERIS est de 240 µg/ µg de mercure : soit pour **1 000 ng/m<sup>3</sup> de mercure, on observe une augmentation du signal ozone de 240 µg/m<sup>3</sup>.**

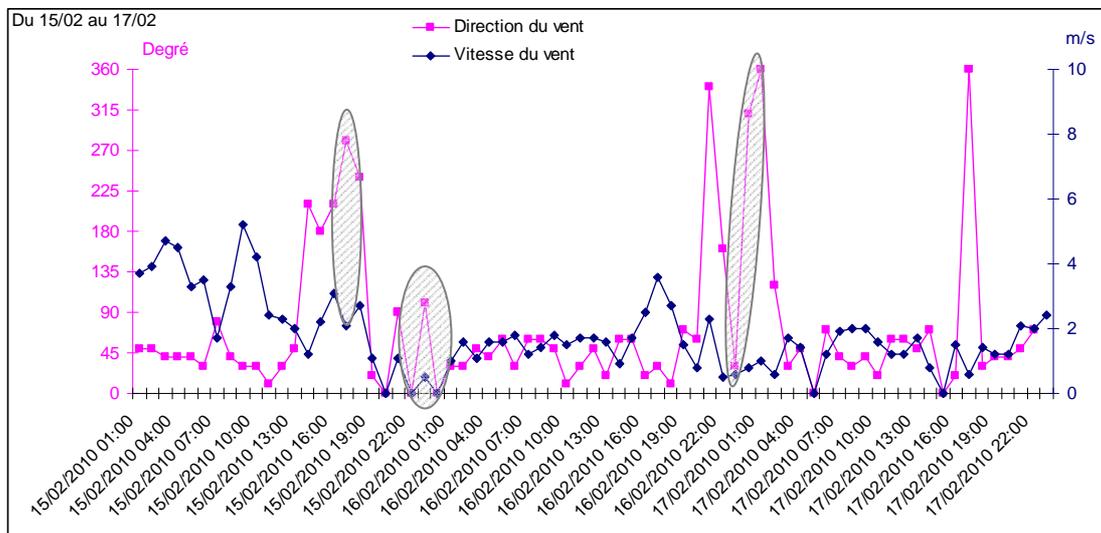
En fonction de ce coefficient, la plupart des niveaux de mercure enregistrés **entre 2 et 40 ng/m<sup>3</sup> sur la période de mesures, doit engendrer une augmentation du signal ozone inférieure à 10 µg/m<sup>3</sup>** donc peu visible dans la réalité.

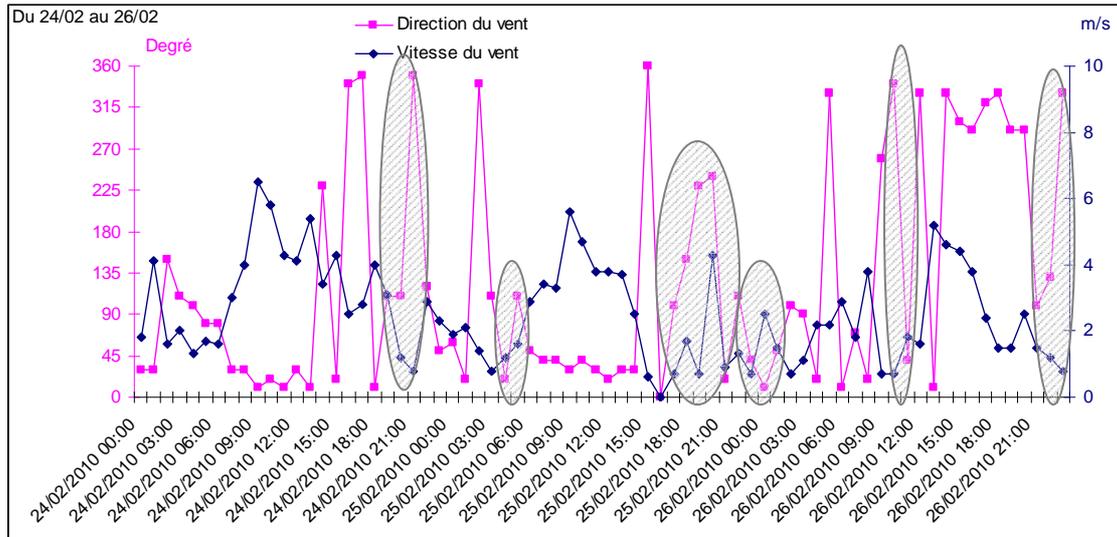
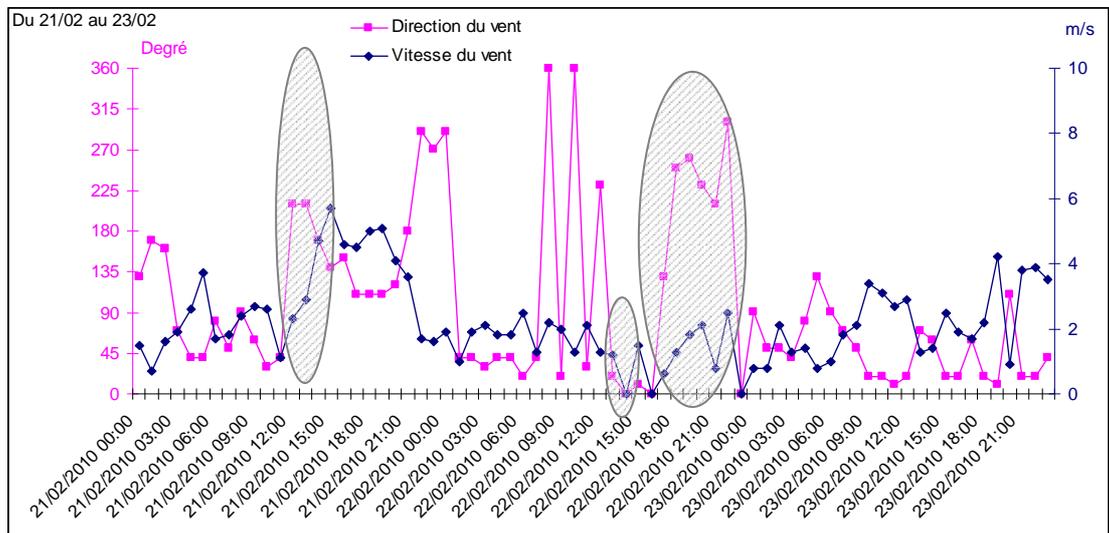
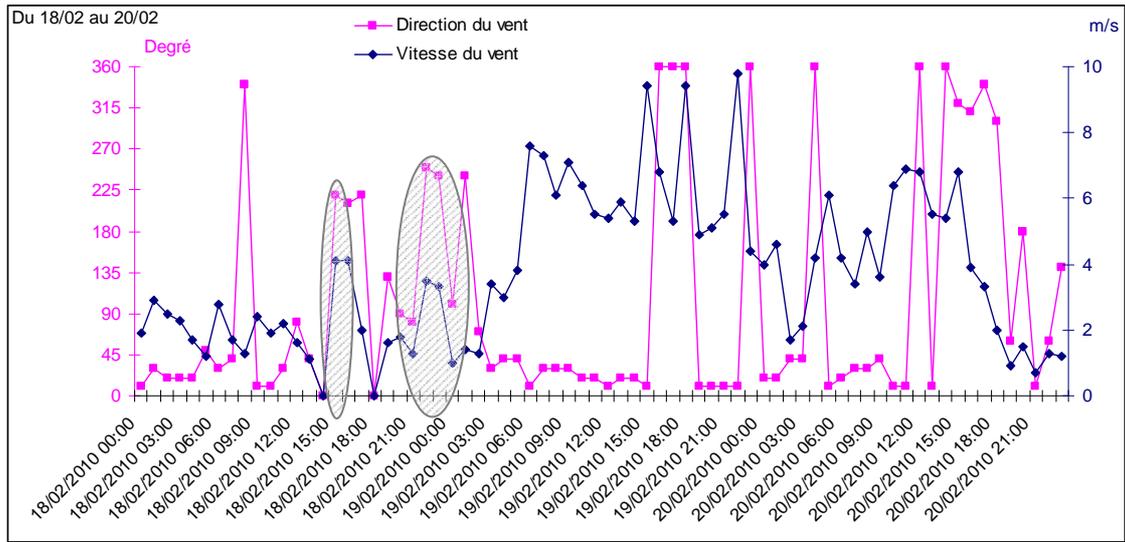
Les pointes de mercure **entre 60 et 140 ng/m<sup>3</sup> enregistrées, engendreraient une augmentation du signal ozone entre 14 et 34 µg/m<sup>3</sup>** plus visible.

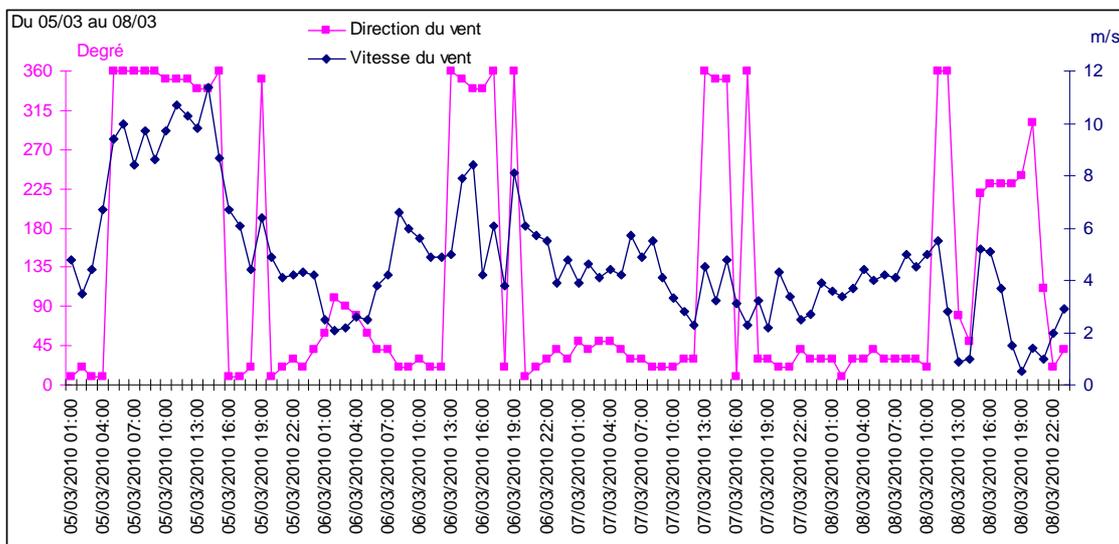
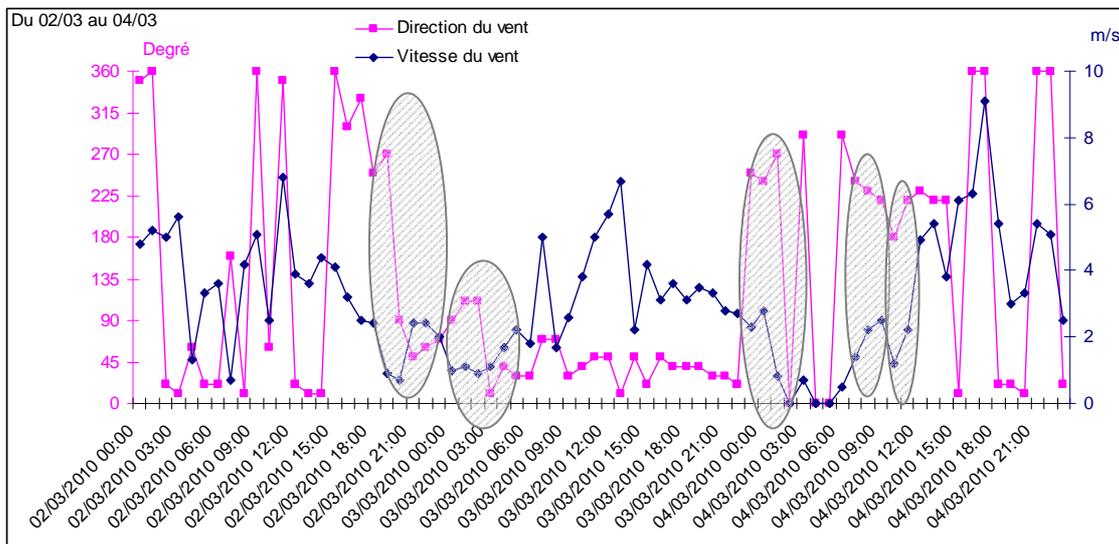
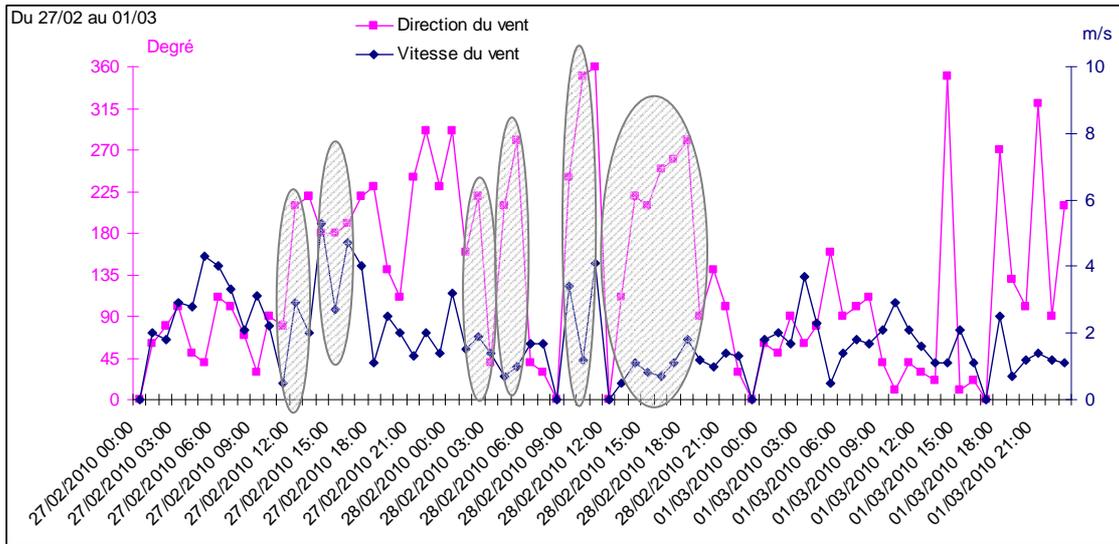
Les graphes présentés ci-dessus vont en ce sens.

Une analyse des données météorologiques peut apporter des éléments supplémentaires pour analyser ces pointes de mercure.

**Figure 12 : Directions et vitesses du vent à la station météorologique de Saint-Auban – Station Météo France (données horaires) – Périodes de pointes de mercure encadrées.**







Les directions de vent à la station de mesure de Météo France de Saint Auban au moment des pointes de mercure sont majoritairement comprises entre 90 et 270 degrés (ESE à OSO) avec 37 occurrences contre 14 pour les directions 270 à 90 degrés (ONO à ENE).

La dominante est donc plutôt sud avec des vitesses de vent comprises entre 0 et 5 m/s (majorité entre 1 et 2 m/s). Pour les vents plutôt de nord, la vitesse est entre 0 et 3 m/s (majorité entre 0 et 1 m/s).

Les vents de SSO (180 à 225 degrés) pour une vitesse entre 0 et 5 m/s (majorité entre 1 et 2 m/s) est la tranche qui a le plus d'occurrence (18).

Quand les vents sont bien établis, entre 2 et 5 m/s, les directions sont majoritairement de SSE à OSO.

Quand ils sont entre 0 et 2 m/s, les directions balayent toutes les tranches.

La diversité des directions et vitesses de vent auxquelles les pointes de mercure sont associées ne rend pas aisée l'analyse. Une information sur les vents, plus locale au niveau de la station de mesure de la qualité de l'air apporterait plus d'éléments.

#### 4. Mesure des COV par canisters conditionnés : (cf. Annexe 3)

Les mesures de COV effectuées sont instantanées au moment du dépassement du seuil  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en ozone sur un pas de temps 10 s, sur la station de mesure permanente d'Atmo PACA. L'objectif est de déterminer d'autres interférents potentiels à la mesure d'ozone.

Parmi ces interférents, seul le styrène est mesuré et en quantité insuffisante pour être considéré comme un interférent là encore (cf. mesure des COV du 18 au 20/12 vue précédemment).

Les vents dominants correspondants aux deux échantillonnages est de sud-ouest faible à modéré.

Le comportement de l'ozone lors de ces deux échantillonnages correspond à un comportement dit « normal » sans pointe atypique mais avec une augmentation des niveaux due à la photochimie aux heures les plus chaudes de la journée. Il n'y a vraisemblablement pas eu d'interférence.

## 2.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Lors de la campagne de mesures mise en place dans ce premier protocole, du mercure a été mesuré ponctuellement dans l'air ambiant au niveau de la station de mesure de Château-Arnoux Saint-Auban. Les pointes rencontrées sont récurrentes, d'une ampleur variable mais avec des concentrations parfois non négligeables. Les valeurs moyennes des périodes étudiées se situent autour de  $3 \text{ ng}/\text{m}^3$  et sont donc inférieures à la valeur toxicologique de référence retenue par l'INERIS ( $30 \text{ ng}/\text{m}^3$ , cf. Annexe 5) mais équivalentes voire légèrement supérieures aux mesures déjà effectuées sur différents sites urbains, ruraux ou à proximité de sites industriels a priori émetteurs de mercure. Les directions de vent associées aux pointes de mercure mesurées sont assez disparates et ne permettent pas de déterminer une source spécifique.

Plusieurs questions restent alors en suspens :

1. Quelles sont les niveaux de mercure lors de pointes ozone atypiques de plus forte ampleur, telles que celles rencontrées en été ?

Pour cette question, il est important de préciser que le contexte entre 2003, année où les premières pointes atypiques ont été constatées, et aujourd'hui a changé. Jusqu'en 2006, l'unité mercurielle d'Arkema était active, ensuite le site a été progressivement démantelé jusqu'en début 2010. Aujourd'hui cette unité est arrêtée. Les conditions ont évolué, il se peut qu'on ne retrouve pas les mêmes pointes atypiques qu'auparavant.

2. Quelle est la source de ces niveaux de mercure et son type d'émission ? Est-elle liée uniquement au site en friche ou aussi à l'unité de l'usine qui incinère des déchets pouvant contenir du mercure ?
3. Quelles sont les concentrations de mercure au plus proche de la source ?
4. Quelle est l'étendue de cette pollution au mercure dans l'air ? Concerne-t-elle d'autres quartiers de la commune ?

Pour répondre aux premières questions, le LCSQA<sup>3</sup> a mis à disposition d'Atmo PACA un TEKRA, appareil de mesure en continu du mercure, durant le mois de mai 2010. Cela permettra de donner une information sur les concentrations de mercure sur une période plus chaude et plus exposée aux pointes atypiques d'ozone (cf. chap.1.2.1) que la période hivernale de mesure avec le LUMEX. Les périodes les plus marquées par les pointes d'ozone atypiques se situent principalement entre les mois de mai à septembre.

<sup>3</sup> LCSQA : Laboratoire Central de la Qualité de l'Air, structure en partenariat avec l'Ecole des Mines de Douai, l'INERIS et le laboratoire National de Métrologie et d'Essais

Le LUMEX, appareil portatif, est aussi mis à disposition d'Atmo PACA par Arkema pour effectuer des mesures en différents sites entre la station de mesure, Arkema et la commune de Château-Arnoux Saint-Auban, pour aider à déterminer l'origine, l'ampleur et l'étendue de cette pollution au mercure. Les mesures avec le Lumex devant être récupérées tous les 3 jours, il est possible d'envisager à chaque récupération des données de parcourir à pied des itinéraires prédéfinis pour augmenter l'étendue du terrain investigué. S'il y a une émission continue quelque part elle pourra ainsi être plus facilement identifiée.

Des mesures complémentaires de COV sur différentes périodes (sur 24h ou en instantané) sur la station de mesure, et les sites définis pour entreposer le Lumex, peuvent être effectuées pour compléter le dispositif de mesure.

Enfin, un mat météo peut être installé directement sur le site permanent d'Atmo PACA pour fournir une information locale sur les vents.

## 3. PROTOCOLE DE MESURE N°2 ET RESULTATS

Un deuxième protocole de mesures a donc été mis en place dans l'objectif d'estimer les concentrations de mercure dans l'air ambiant et notamment l'étendue de cette pollution, mais aussi de comparer les résultats à la valeur toxicologique de référence.

### 3.1. PROTOCOLE DEPLOYE

#### Mesure du mercure :

Le TEKRAAN, appareil de mesure du mercure en continu au pas de temps 5 min, a été prêté par le LCSQA et installé sur un site mis à disposition par la collectivité de Château-Arnoux Saint-Auban à l'Ouest de l'usine Arkema, 7 rue Adrien Badin (centre de formation) (cf. Figure 13). Il y a été installé du 8 mai au 16 juin.

Le LUMEX, appareil portatif de mesure du mercure en continu au pas de temps 10 sec, a été prêté par Arkema et installé au départ sur le même site pour comparer les résultats des deux appareils. Pour des raisons techniques et de disponibilité (problèmes de fonctionnement de l'appareil notamment), il n'a pu être installé que le 28 mai sur le site du TEKRAAN et y est resté jusqu'à la fin de la campagne. Trois interventions entre fin mai et mi-juin ont été entreprises pour récupérer les mesures en cours et effectuer des mesures itinérantes avec le LUMEX.

Un itinéraire dans la ville avec le LUMEX en portatif a pu être réalisé, le 31 mai 2010.

#### Mesure des COV :

Des mesures de COV à l'aide de canisters mis à disposition par Atmo PACA ont aussi été effectuées :

- des canisters ont prélevé les COV sur la station d'Atmo PACA lorsque des pointes d'ozone atypiques étaient relevées.

- d'autres canisters ont été installés sur le site de mesure du TEKRAAN pour prélever sur des périodes de 24h lors de journées favorables à l'accumulation de la pollution (journées pénalisantes, vents faibles)

Au total, 8 canisters ont été utilisés et analysés.

#### Mesure de la météorologie :

Une station météorologique de Météo France est installée à Saint Auban. Les mesures sur cette station ont déjà été utilisées lors du précédent protocole pour l'interprétation des données de mesure de qualité de l'air récoltées. Pour cette campagne, des appareils de mesure du vent (vitesse et direction) et de température ont aussi été installés sur la station d'Atmo PACA pour avoir des informations plus locales. Le matériel a été installé par Atmo PACA sans validation de la part de Météo France pour des questions de délais. Les mesures doivent être considérées comme indicatives.

Figure 13: Situation géographique des différents points d'échantillonnage





**Mesures mercure :**

Les mesures de mercure effectuées du 08/05 au 16/06/2010 avec le TEKRAN ont montré des pointes brèves en mercure élevées avec un maximum de 1393 ng/m<sup>3</sup> sur ¼ d’heure le 09/06/2010 à 7h00. La moyenne journalière maximum a été enregistrée ce même jour avec 71 ng/m<sup>3</sup> (cf.

Figure 15 et Figure 16).

La moyenne de mercure sur toute la période de mesure, 17 ng/m<sup>3</sup>, reste inférieure à la valeur toxicologique de référence retenue par l’INERIS (VTR : 30 ng/m<sup>3</sup>, cf. Annexe 5) mais est notablement supérieure aux mesures couramment rencontrées en situation rurale et urbaine et aussi à certaines mesures déjà réalisées autour de sites industriels a priori émetteurs de mercure : mesures sur 1 semaine à 15 jours se situant entre 1 et 50 ng/m<sup>3</sup> environ sur 27 des 28 sites échantillonnés au niveau national (INERIS, 2002).

**Figure 15 : Concentration de mercure au pas de temps 1/4h du 08/05 au 15/06/2010**

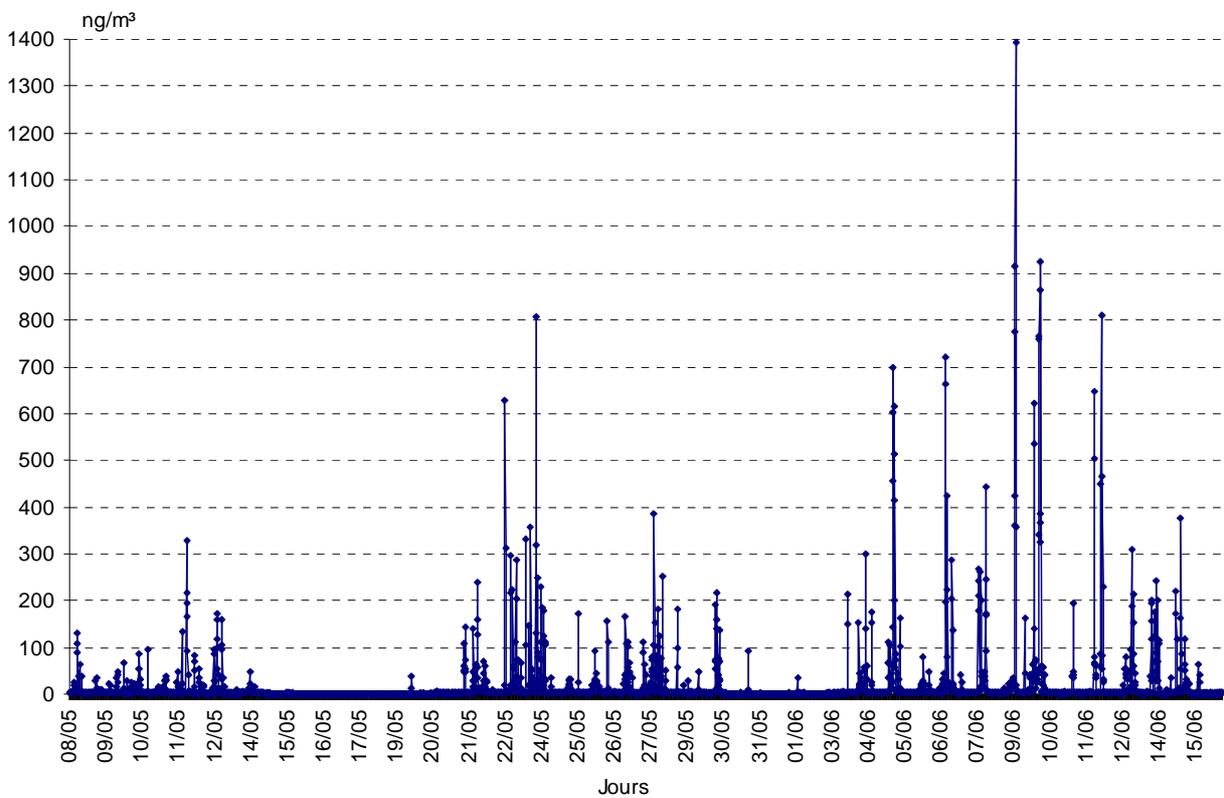
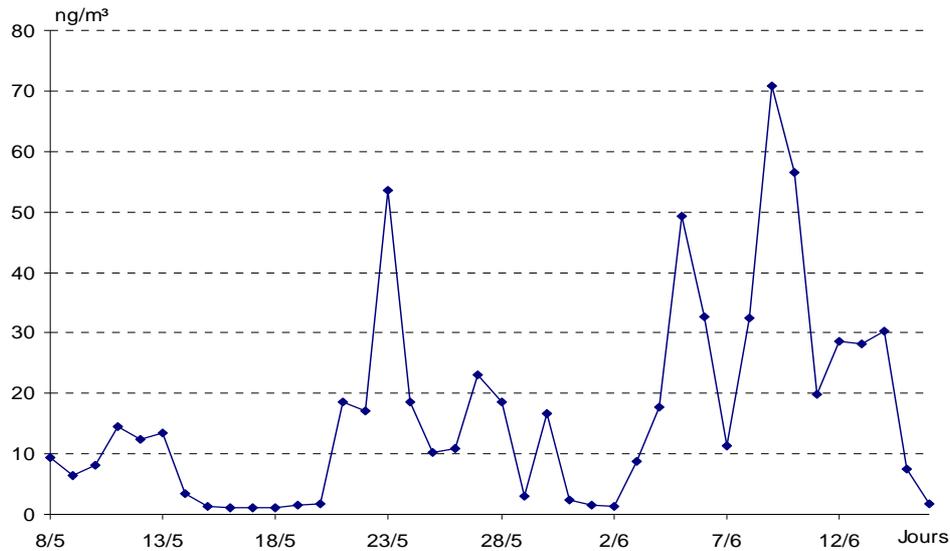


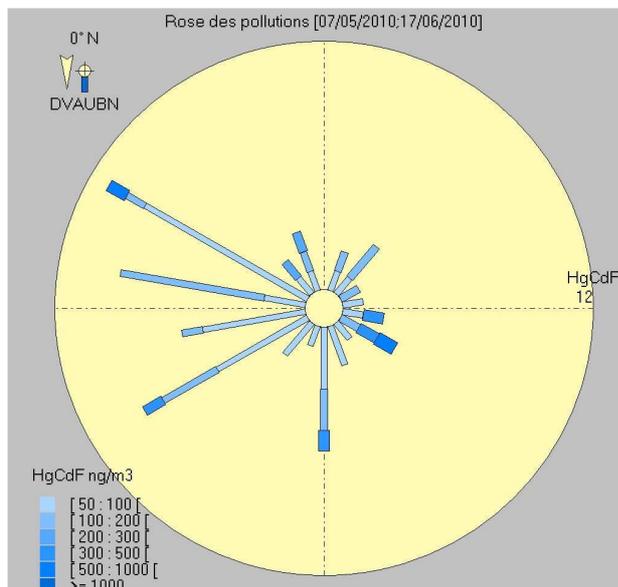
Figure 16 : Concentration de mercure en moyenne journalière du 08/05 au 15/06/2010



L’analyse des mesures de mercure au regard des données météorologiques de la station Météo France de Saint Auban entre le 8 mai et le 15 juin 2010 met en évidence que du mercure peut être présent dans l’air ambiant quelle que soit la direction du vent mais majoritairement pour des vents de sud-est à nord-est et de nord. Les teneurs les plus élevées ont été mesurées lors de vents de nord-ouest, ouest-nord-ouest, nord, nord-est et sud-est (cf. Figure 17).

Les directions de vent pour lesquelles la présence de mercure est détectée sont donc nombreuses. En considérant les vents de la station Météo-France comme représentatifs de la zone étudiée, il est difficile de déterminer une direction précise favorable à la présence de mercure dans l’air ambiant au niveau du site de mesure du centre de formation.

Figure 17 : Rose des pollutions du 08/05 au 17/06/2010 : mercure en fonction de la direction du vent



HgCdF : Mercure au Centre de Formation  
 DVAUBN : Direction de vent à la station Saint Auban

Cette rose des pollutions indique le nombre d’occurrences de valeurs de mercure en fonction de la direction du vent.

Des mesures itinérantes de mercure avec le LUMEX étaient prévues pour compléter le dispositif de mesure et avoir une indication sur l’étendue de la présence de mercure.

Un itinéraire a pu être réalisé le 31/05/2010 dans un périmètre autour du centre de formation (cf. Figure 18). Des pauses de 15 min ont été effectuées aux 4 points cardinaux de ce périmètre (points 1, 2, 3 et 4).

Figure 18 : Itinéraire parcouru pour la mesure itinérante du mercure avec le LUMEX



L'itinéraire commence au point 1 où le LUMEX fonctionne pendant 15 minutes, puis la mesure continue pendant le trajet à pied jusqu'au point 2 où une nouvelle pause de 15 minutes est observée, et ainsi de suite.

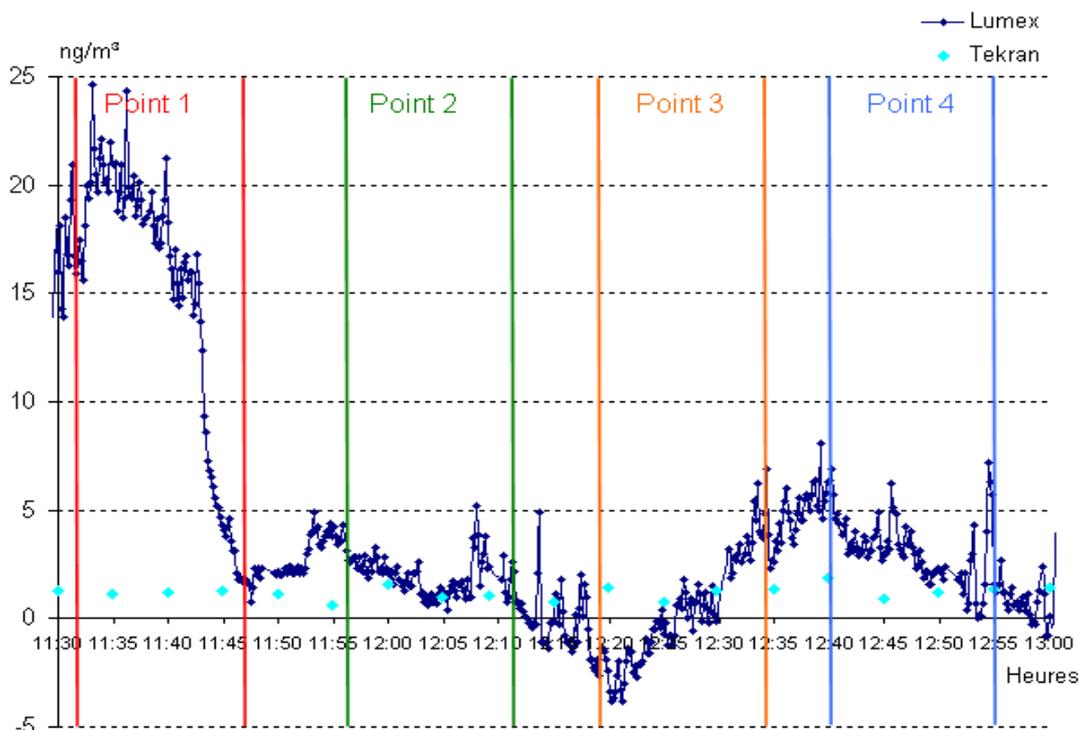
Les niveaux enregistrés durant cet itinéraire, autant sur le Lumex que sur le Tekran, sont très en-deçà de la valeur de référence (cf. Figure 19). Les moyennes relevées sont respectivement de 4.6 ng/m<sup>3</sup> et 1.2 ng/m<sup>3</sup>.

Cette période de mesure a été réalisée au cours d'une journée marquée par des vents forts (entre 5 et 13 m/s sur la journée) de direction Nord majoritaire, donc favorables à la dispersion de la pollution, et notamment du mercure volatil. Ce n'est donc pas une journée représentative des niveaux de mercure dans l'air ambiant par temps plus calme.

On peut remarquer que les niveaux les plus élevés sont relevés sur le point 1, le plus sous les vents de l'usine : durant ce temps de prélèvement, les vents sont de nord-nord-est forts (8 m/s) et restent de même direction et vitesse durant toute la période de prélèvement.

Cependant, les fluctuations observées sur l'appareil de mesure portable du mercure peuvent être liées aux turbulences météorologiques et à l'instabilité associée à la technique de mesure en mouvement. Il ne faut donc pas tirer trop vite de conclusion quant à l'interprétation de cette mesure itinérante. Des mesures complémentaires seraient nécessaires.

Figure 19 : Mesures de mercure itinérantes avec le Lumex entre 11h30 et 13h le 31/05/2010



### Mesures COV :

Afin de donner des informations sur les niveaux de certains Composés Organiques Volatiles dans l’air ambiant au niveau de la commune de Château-Arnoux Saint Auban et de mettre en évidence éventuellement d’autres interférents à la mesure de l’ozone, des prélèvements à l’aide de canisters ont aussi été effectués sur le site de mesure du centre de formation et à la station de mesure d’Atmo PACA.

4 prélèvements ont été effectués sur la station d’Atmo PACA : 3 instantanés, sur dépassement de seuil en ozone et 1 sur 24h entre le 27 et le 28/05/2010.

3 prélèvements ont été effectués sur le site du centre de formation : prélèvements sur 24h du 07 au 08/06/2010 et du 28 au 29/05/210 (2 mesures).

Les composés recherchés étaient le styrène, le 2.5-diméthylstyrène (interférents potentiels), les BTEX et les 13 COVs en quantité majoritaire.

Les résultats des analyses, présentés en annexe 4, mettent en évidence certains COVs dont 7 sont répertoriés par l’INERIS dans les fiches toxicologiques de référence correspondantes: le benzène, le trichloroéthylène, le toluène, l’éthylbenzène, le m+p-xylène, le o-xylène et le styrène.

Les analyses des échantillons prélevés montrent des teneurs très en deçà des valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour le trichloroéthylène, l’éthylbenzène, les xylènes et le styrène (pas d’interférence possible à ces niveaux, pour la période de prélèvement de 24h considérée). Il n’y a pas de seuil réglementaire national pour ces polluants.

En ce qui concerne le benzène, une valeur limite annuelle de 5 µg/m³ et un objectif de qualité annuel de 2 µg/m³ ont été définis par décret français du 15/02/2002 relatif à la surveillance de la qualité de l’air.

Les teneurs relevées restent, pour la plupart, inférieures à la valeur limite et parfois se situent aux alentours de l’objectif de qualité. Cependant l’échantillon n°3675 montre des niveaux trois fois supérieurs à la valeur limite (15.13 µg/m³) : il s’agit de la moyenne journalière relevée entre le 27 et le 28/05/2010 à la station de mesure permanente d’Atmo PACA de Château Arnoux - Saint Auban.

Pour le toluène, il n’y a pas de seuils réglementaires définis au niveau national ni européen. Seul l’OMS définit dans les directives de qualité pour l’air (2000), une valeur guide annuelle de 260 µg/m³.

La plupart des teneurs relevées restent très inférieures à cette valeur guide. Cependant, la moyenne journalière enregistrée entre le 27 et le 28/05/2010 sur la station permanente de mesure montre des niveaux environ 13 fois plus élevés (3 386.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La journée du 27 au 28/05/2010 est marquée par des vents dominants de NO à NE faibles à la station de mesure de Météo France. Seules les 4 dernières heures de la journée sont de SO soutenu.

### **3.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Au cours de la mise en place du deuxième protocole, du mercure a été mesuré avec le TEKRAN sur un site à l'ouest d'Arkema (centre de formation), plus proche du site industriel que ne l'était la station d'Atmo PACA. Des pointes récurrentes ont été observées, d'une ampleur variable mais à des teneurs parfois élevées ponctuellement (maximum de 1393  $\text{ng}/\text{m}^3$  en  $\frac{1}{4}$  horaire). La moyenne enregistrée sur la période estivale de mesure est de 17  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Bien qu'inférieure à la valeur toxicologique de référence (30  $\text{ng}/\text{m}^3$ , cf. Annexe 5), cette valeur de 17  $\text{ng}/\text{m}^3$  est environ 6 fois plus élevée que celle mesurée pendant la première campagne hivernale avec le LUMEX sur la station d'Atmo PACA. Elle est aussi supérieure aux mesures couramment rencontrées en situation rurale, urbaine et à certaines mesures déjà réalisées autour de sites industriels a priori émetteurs de mercure : mesures sur 1 semaine à 15 jours se situant entre 1 et 9  $\text{ng}/\text{m}^3$  environ sur 26 sites échantillonnés au niveau national (INERIS, 2002).

L'étendue de la présence de mercure dans l'air ambiant de la commune de Château Arnoux - Saint Auban reste à déterminer. L'analyse des données météorologiques récoltées durant la campagne n'a pas permis de définir un lien direct avec la direction des vents : le mercure est mesuré sur le site par différents types de vent.

Des mesures itinérantes complémentaires sont nécessaires pour mieux caractériser les teneurs sur la commune.

Le mercure est concerné par la directive européenne 2004/107/CE pour la surveillance des HAP et des métaux lourds, dont un des objectifs est « de garantir que des informations adéquates soient obtenues sur les concentrations [...] de mercure [...] dans l'air ambiant [...] et qu'elles soient mises à la disposition du public. ».

La question de la surveillance du mercure sur Saint Auban mérite donc d'être approfondie : une mesure continue de ce polluant sur une année complète permettrait de répondre à cet objectif en apportant une information précise sur la moyenne annuelle de mercure sur une zone proche d'un site industriel de production de chlore dont l'unité mercurielle a été démantelée (un des 1<sup>er</sup> cas en France), et sur lequel les premières évaluations mettent en évidence des niveaux de mercure atypiques au regard des niveaux fréquemment rencontrés, même autour de sites industriels émettant du mercure. Cette démarche pourrait être intégrée au dispositif national de suivi du mercure en cours d'élaboration.

En ce qui concerne les COVs, les prélèvements ponctuels sur trois jours réalisés avec les canisters font apparaître des comportements inhabituels de certains d'entre eux, notamment le benzène et le toluène, avec une journée, du 27 au 28/05, où les teneurs sont largement plus élevées que sur les deux autres journées et non négligeables au regard des valeurs de référence. Ces mesures très indicatives montrent que la surveillance du mercure sur Saint Auban doit être complétée par des mesures de COVs.

En conclusion, Atmo PACA envisage de passer du stade de l'investigation ponctuelle au stade de la surveillance régulière du mercure et des COVs sur Saint Auban pendant une période de un an à l'issue de laquelle la poursuite de la surveillance sera réenvisagée au vu des teneurs rencontrées.

Le protocole devrait couvrir les zones habitées de la commune.

## 4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **ZDANEVITCH I., Décembre 2002** - Etude des Interférents sur la mesure de l’ozone – Rapport LCSQA Convention 31/200.
- **A. DETOURNAY, S. LE MEUR, V. DELMAS, Octobre - Décembre 2007** – Compréhension du phénomène de pointes « atypiques » d’ozone observé autour de la zone industrielle de Port-Jérôme en Haute Normandie, France – Pollution Atmosphérique n°196.
- **ASCOPARG, Novembre 2008** – Plan Régional de Surveillance de la Qualité de l’air – Surveillance du mercure gazeux dans le sud grenoblois.
- **INERIS, Septembre 2010** – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Mercure et ses dérivés.
- **INERIS, Août 2005** – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques – Méthodologie.
- **INERIS, Décembre 2002** – Métaux – Mercure – Rapport final – Laboratoire Central de la Qualité de l’air – Convention 31/2001
- **Directive n°2004/107/CE du 15 décembre 2004** concernant l’arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l’air ambiant.
- **Risk and Policy Analysts Ltd., 2002** - Risk to Health and the Environment related to the use of mercury products.

## 5. LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

### TABLEAUX

Tableau 1 : informations relatives aux pointes atypiques d’ozone enregistrées .....	6
Tableau 2 : Corrélations entre les mesures d’ozone de Manosque et de Château-Arnoux Saint-Auban de 2003 à 2009 .....	8
Tableau 3 : Niveaux de mercure minimums et maximums estimés à la station de mesure de Château-Arnoux au moment des pointes atypiques d’ozone de 2003 à 2009 .....	17
Tableau 4 : concentrations de mercure (Hg) observées à la station Atmo PACA de Château Arnoux - prélèvements sur cartouches Hopcalite- .....	20

### FIGURES

Figure 1 : Localisation de la commune de Château Arnoux- Saint Auban .....	4
Figure 2 : Profil journalier moyen de l’ozone sur les stations de Château-Arnoux et Manosque – Année 2008 .	5
Figure 3 : Graphe explicatif des écarts entres niveaux de fond estimé et pointe atypique (ex du 05/03/04) .....	6
Figure 4 : « Box Plot » des écarts entre niveau de pointe et niveau de fond estimé au moment de la pointe – 2003 à 2009 .....	7
Figure 5 : Pointes maximales d’ozone relevées chaque année de 2003 à 2009 à Château-Arnoux en regard des niveaux d’ozone de Manosque .....	9
Figure 6 : Courbes des niveaux de NO <sub>2</sub> et PM10 au moment des pointes d’ozone atypiques maximums de 2003 à 2006 .....	14
Figure 7 : Situation géographique du site de mesure / usine Arkema .....	16
Figure 8 : Niveaux de mercure estimés à la station de mesure de Château-Arnoux de 2003 à 2009 lors des pics d’ozone. ....	18
Figure 9 : Directions et vitesses du vent à la station Météo France de Saint Auban du 18/12 au 20/12/2009 .	21
Figure 10 : Courbes des mesures de mercure au pas de temps 10 s du 15/02 au 17/03/2010 .....	23
Figure 11 : Courbes des mesures de mercure comparées à celles de l’ozone au pas de temps quart horaire du 15/02 au 08/03/2010. ....	25
Figure 12 : Directions et vitesses du vent à la station météorologique de Saint-Auban – Station Météo France (données horaires) – Périodes de pointes de mercure encerclées. ....	28
Figure 13: Situation géographique des différents points d’échantillonnage.....	34
Figure 14 : Roses des vents à la station Météo France de Saint Auban (source : Météo France).....	35
Figure 15 : Concentration de mercure au pas de temps 1/4h du 08/05 au 15/06/2010.....	36
Figure 16 : Concentration de mercure en moyenne journalière du 08/05 au 15/06/2010.....	37
Figure 17 : Rose des pollutions du 08/05 au 17/06/2010 : mercure en fonction de la direction du vent.....	37
Figure 18 : Itinéraire parcouru pour la mesure itinérante du mercure avec le LUMEX.....	38
Figure 19 : Mesures de mercure itinérantes avec le Lumex entre 11h30 et 13h le 31/05/2010 .....	39

## 6. ANNEXE :

### ANNEXE 1

#### DETAIL DES POINTES ATYPIQUES D'OZONE DE 2003 A 2009 (23/09) – ESTIMATION DES NIVEAUX DE MERCURE CORRESPONDANTS

ANNEE	Date	Horaire du maximum (TU)	Heure de début (TU)	heure de fin (TU)	Durée (h)	Intensité de la pointe (µg/m³)	Niveau de fond estimé (µg/m³)	Ecart entre niveau de fond et pointe maximale (µg/m³)	Niveaux de mercure correspondants estimés (ng/m³)	Direction de vent à Saint Auban à l'heure de la pointe (degré)
2003	29/04/2003	09:30	09:00	10:00	01:00	242	80	162	675	
	03/05/2003	22:15	22:00	22:45	00:45	135	60	75	313	
	06/05/2003	09:30	09:00	09:45	00:45	232	95	137	571	
	23/06/2003	00:00	23:30	00:15	00:45	129	67	62	258	
	23/06/2003	08:45	08:45	09:00	00:15	140	90	50	208	
	16/07/2003	08:30	08:30	08:45	00:15	161	95	66	275	
	21/07/2003	08:15	08:00	08:30	00:30	232	130	102	425	
02/10/2003	10:15	10:00	10:30	00:30	129	80	49	204		
2004	05/03/2004	11:45	11:15	12:15	01:00	167	90	77	321	
	13/03/2004	10:30	10:30	11:15	00:45	118	65	53	221	
	17/05/2004	08:15	07:45	08:15	00:30	151	100	51	213	
	18/05/2004	23:45	23:15	23:45	00:30	153	100	53	221	
	23/06/2004	09:30	09:30	09:45	00:15	149	100	49	204	
	30/06/2004	10:30	10:15	10:45	00:30	193	143	50	208	
	18/07/2004	09:45	09:30	10:00	00:30	182	140	42	175	
	22/07/2004	09:45	09:30	10:00	00:30	199	124	75	313	
	16/08/2004	10:30	10:30	10:45	00:15	163	120	43	179	
	19/08/2004	09:30	09:30	09:45	00:15	127	84	43	179	
2005	20/01/2005	10:15	10:00	10:45	00:45	111	62	49	204	
	20/01/2005	13:45	13:30	14:30	01:00	146	72	74	308	
	18/03/2005	05:45	05:15	05:45	00:30	133	80	53	221	
	07/04/2005	05:15	05:00	05:30	00:30	98	40	58	242	
	08/04/2005	22:00	22:00	22:00	00:00	111	70	41	171	
	14/04/2005	08:45	06:45	09:00	02:15	202	90	112	467	
	29/04/2005	02:30	02:30	02:30	00:00	106	32	74	308	
	19/05/2005	22:45	22:30	22:45	00:15	128	61	67	279	
	21/05/2005	23:45	23:45	00:00	00:15	134	92	42	175	
	24/05/2005	22:45	22:15	23:45	01:30	108	60	48	200	
	27/05/2005	09:30	09:30	09:45	00:15	175	135	40	167	
	20/06/2005	11:00	11:00	11:00	00:00	162	122	40	167	
	24/06/2005	08:45	08:45	08:45	00:00	152	110	42	175	
	27/06/2009	10:45	10:45	11:00	00:15	213	135	78	325	
	28/06/2005	11:15	11:15	12:00	00:45	189	144	45	188	
	04/07/2005	01:15	01:00	01:15	00:15	137	71	66	275	
	18/07/2005	07:30	07:00	07:30	00:30	149	100	49	204	
	25/07/2005	07:15	06:30	07:45	01:15	170	114	56	233	
	28/07/2005	08:45	08:30	09:00	00:30	203	140	63	263	
	31/08/2005	10:00	09:45	10:15	00:30	175	130	45	188	
	02/09/2005	10:30	10:30	11:00	00:30	194	138	56	233	
	09/09/2005	09:30	09:15	09:30	00:15	123	80	43	179	
	15/09/2005	21:45	21:45	22:15	00:30	116	60	56	233	
	24/09/2005	22:15	22:00	22:30	00:30	136	66	70	292	
	22/10/2005	13:30	13:15	13:45	00:30	120	69	51	213	
	25/10/2005	14:15	14:15	14:30	00:15	103	63	40	167	
	31/10/2005	14:15	14:15	14:30	00:15	110	37	73	304	
	31/10/2005	16:30	16:30	16:30	00:00	70	28	42	175	
	02/11/2005	14:30	14:15	14:30	00:15	88	47	41	171	
	04/11/2005	09:30	09:30	09:30	00:00	89	40	49	204	
04/12/2005	12:45	12:45	13:00	00:15	109	66	43	179		
20/12/2005	00:15	00:00	00:45	00:45	136	49	87	363		

2006	29/03/2006	07:45	07:30	07:45	00:15	86	40	46	192	
	18/05/2006	04:15	04:15	04:30	00:15	169	75	94	392	
	22/05/2006	07:45	07:30	08:00	00:30	155	93	62	258	
	11/06/2006	06:00	06:00	06:15	00:15	158	110	48	200	
	10/07/2006	21:30	21:00	22:15	01:15	226	159	67	279	
	13/07/2006	18:30	18:30	18:30	00:00	174	85	89	371	
	14/07/2006	16:00	16:00	17:00	01:00	263	135	128	533	
	15/07/2006	15:15	14:30	15:30	01:00	267	160	107	446	
	16/07/2006	05:15	05:00	05:15	00:15	197	68	129	538	
	18/07/2006	14:30	14:30	16:00	01:30	248	152	96	400	
	19/07/2006	22:30	22:30	22:45	00:15	164	122	42	175	
	23/07/2006	16:30	16:15	16:45	00:30	175	120	55	229	
	28/07/2006	00:45	00:45	Ind*	Ind*	130	63	67	279	
	31/07/2006	00:15	00:00	00:15	00:15	161	104	57	238	
	31/07/2006	22:45	22:30	23:00	00:30	170	115	55	229	
	01/08/2006	03:45	03:45	04:30	00:45	263	113	150	625	
	03/08/2006	04:15	03:30	04:15	00:45	321	85	236	983	
	08/08/2006	18:15	18:00	18:15	00:15	160	84	76	317	
	14/08/2006	00:30	00:30	02:00	01:30	345	77	268	1117	
	14/08/2006	20:45	20:45	21:00	00:15	139	97	42	175	
	14/08/2006	23:15	23:00	00:45	01:45	214	73	141	588	
	17/08/2006	07:45	07:30	07:45	00:15	169	83	86	358	
	17/08/2006	21:15	20:15	22:45	02:30	221	99	122	508	
	18/08/2006	19:45	19:30	23:45	04:15	172	95	77	321	
	20/08/2006	00:15	00:00	01:00	01:00	174	58	116	483	
	20/08/2006	04:15	04:15	04:30	00:15	126	51	75	313	
	20/08/2006	05:30	05:00	05:45	00:45	113	46	67	279	
	31/08/2006	21:15	21:15	21:45	00:30	164	100	64	267	
	01/09/2006	22:30	22:30	22:45	00:15	149	93	56	233	
	03/09/2006	02:30	02:30	02:45	00:15	217	93	124	517	
04/09/2006	03:45	03:30	04:00	00:30	174	68	106	442		
04/09/2006	07:00	06:45	08:00	01:15	513	94	419	1746		
05/09/2006	05:45	04:45	07:30	02:45	502	109	393	1638		
07/09/2006	01:15	01:15	01:15	00:00	181	74	107	446		
16/09/2006	00:15	00:15	00:30	00:15	121	70	51	213		
16/09/2006	17:45	17:45	19:45	02:00	304	80	224	933		
17/09/2006	00:15	00:15	00:45	00:30	197	52	145	604		
21/09/2006	10:00	10:00	10:00	00:00	159	106	53	221		
22/09/2006	20:45	20:30	21:00	00:30	313	102	211	879		
01/10/2006	21:15	21:15	21:30	00:15	95	55	40	167		
26/10/2006	20:15	20:15	20:30	00:15	186	42	144	600		
2007	07/02/2007	00:45	00:45	01:00	00:15	134	33	101	421	
	02/03/2007	23:00	23:00	23:15	00:15	111	58	53	221	
	05/03/2007	23:45	23:45	23:45	00:00	112	60	52	217	
	01/04/2007	06:15	06:15	06:30	00:15	118	69	49	204	
	12/04/2007	04:15	04:15	05:00	00:45	135	74	61	254	
	18/05/2007	20:30	20:30	20:30	00:00	140	88	52	217	
	19/05/2007	23:15	23:00	23:30	00:30	155	83	72	300	
	28/06/2007	23:00	23:00	23:30	00:30	207	95	112	467	
	09/07/2007	12:30	12:30	12:30	00:00	109	64	45	188	
	19/07/2007	23:15	23:00	23:15	00:15	125	80	45	188	
	19/11/2007	23:30	23:15	23:45	00:30	123	57	66	275	
2008	24/02/2008	23:30	23:30	23:30	00:00	122	57	65	271	110
	26/02/2008	06:00	05:45	06:15	00:30	103	44	59	246	100
	06/04/2008	02:30	02:30	02:45	00:15	133	61	72	300	130
	05/05/2008	15:30	15:30	15:45	00:15	175	118	57	238	200
	10/05/2008	02:30	01:45	02:30	00:45	133	83	50	208	30
	10/05/2008	21:45	21:15	22:15	01:00	176	90	86	358	0
	11/05/2008	05:15	05:15	05:15	00:00	211	49	162	675	100
	27/05/2008	21:30	21:30	22:30	01:00	154	80	74	308	170
	31/05/2008	06:15	06:00	06:30	00:30	106	60	46	192	40
	10/06/2008	18:15	18:00	18:30	00:30	149	57	92	383	90
	30/06/2008	20:45	20:45	21:00	00:15	202	117	85	354	280
	01/07/2008	22:00	22:00	23:00	01:00	161	72	89	371	20
	02/07/2008	04:45	04:45	04:45	00:00	123	60	63	263	90
	03/07/2008	08:00	08:00	08:00	00:00	122	62	60	250	120
	12/07/2008	04:15	04:00	05:00	01:00	149	62	87	363	10
	17/07/2008	04:45	04:45	05:15	00:30	140	80	60	250	200
	26/07/2008	17:30	17:30	17:30	00:00	171	96	75	313	110
	17/08/2008	22:00	22:00	22:30	00:30	175	70	105	438	110
	27/08/2008	23:15	23:15	23:15	00:00	130	78	52	217	330
	07/10/2008	21:00	21:00	21:00	00:00	160	59	101	421	200
19/10/2008	06:30	06:30	07:00	00:30	106	54	52	217	20	
21/10/2008	21:45	21:30	22:00	00:30	245	74	171	713	220	
22/10/2008	03:45	03:45	04:15	00:30	171	65	106	442	130	
22/10/2008	11:30	11:30	11:30	00:00	160	54	106	442	240	

2009	24/04/2009	23:00	23:00	23:30	00:30	142	82	60	250	240
	25/04/2009	08:15	08:15	08:30	00:15	148	74	74	308	220
	06/05/2009	23:45	23:30	23:45	00:15	147	81	66	275	50
	12/05/2009	09:15	08:30	09:30	01:00	177	103	74	308	190
	15/05/2009	02:30	02:30	02:30	00:00	106	52	54	225	230
	21/05/2009	18:30	18:30	18:30	00:00	157	101	56	233	220
	22/05/2009	17:45	17:45	18:00	00:15	143	87	56	233	200
	25/05/2009	16:30	15:45	16:30	00:45	156	114	42	175	180
	26/05/2009	07:00	06:45	07:00	00:15	162	93	69	288	190
	06/07/2009	23:15	07:00	23:30	00:30	167	74	93	388	60
	22/07/2009	22:30	22:15	22:30	00:15	154	64	90	375	130
	09/08/2009	01:00	00:45	01:00	00:15	142	68	74	308	80
	16/08/2009	22:15	21:45	23:15	00:30	158	83	75	313	180
	17/08/2009	20:30	20:30	20:45	00:15	179	113	66	275	50
	27/08/2009	15:30	15:15	15:45	00:30	170	125	45	188	200
	01/09/2009	17:15	17:15	17:15	00:00	173	127	46	192	200
	03/09/2009	01:45	01:45	01:45	00:00	169	65	104	433	240
	04/09/2009	04:00	04:00	04:00	00:00	146	67	79	329	110
	07/09/2009	10:30	10:30	10:45	00:15	203	133	70	292	140
	07/09/2009	19:30	19:15	19:30	00:15	168	116	52	217	290
	14/09/2009	21:00	21:00	21:00	00:00	125	84	41	171	140
	15/09/2009	08:15	08:00	08:30	00:30	133	33	100	417	40
	18/09/2009	10:00	10:00	10:15	00:15	180	34	146	608	80
18/09/2009	14:00	14:00	14:15	00:15	125	49	76	317	0	
21/09/2009	16:15	16:15	16:30	00:15	124	76	48	200	270	
23/09/2009	22:00	21:30	22:00	00:30	142	87	55	229	110	

\*Ind: indéterminé (données manquantes)

## ANNEXE 2

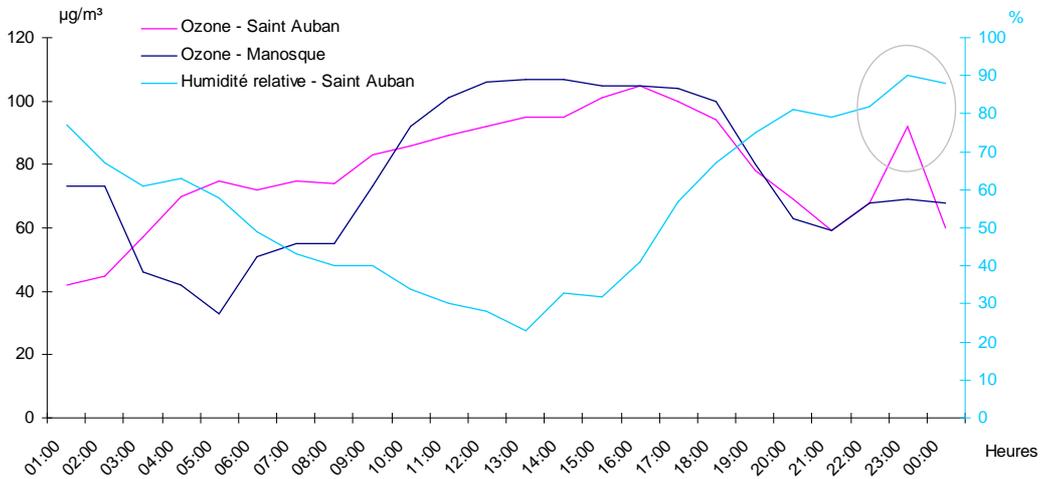
### EVOLUTION DE L’HUMIDITE RELATIVE LORS DE QUELQUES POINTES D’OZONE ATYPIQUES

L’humidité relative est extraite de la station Météo France de Saint-Auban ; elle est exprimée en pourcent et heure par heure. Les niveaux d’ozone sont eux aussi extraits heure par heure.

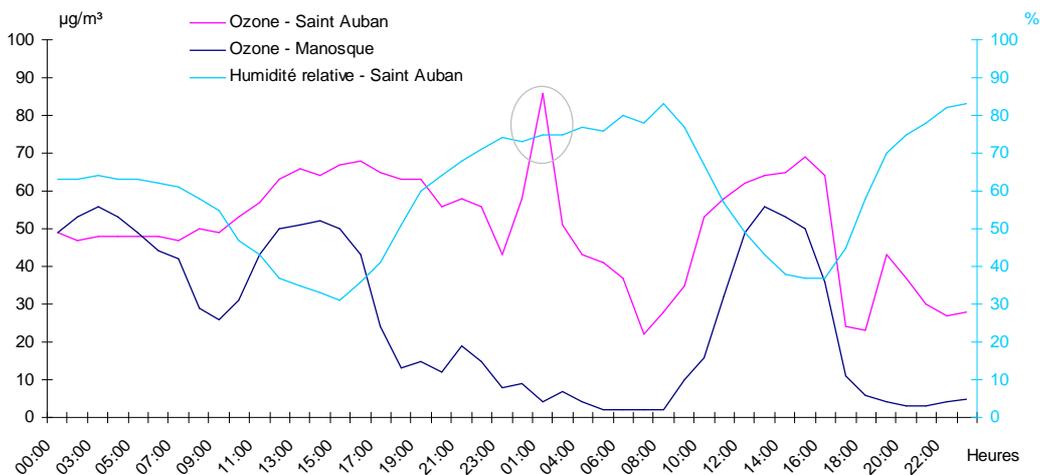
Quelques pointes ozone horaires les plus significatives la nuit ont été détaillées. En effet, s’il y a une diminution importante de l’humidité relative lors du phénomène d’intrusion stratosphérique, elle devrait être plus facile à voir la nuit quand l’humidité relative augmente en général.

Les courbes ci-dessous ne montrent pas de diminution de l’humidité relative au moment des pointes (au contraire).

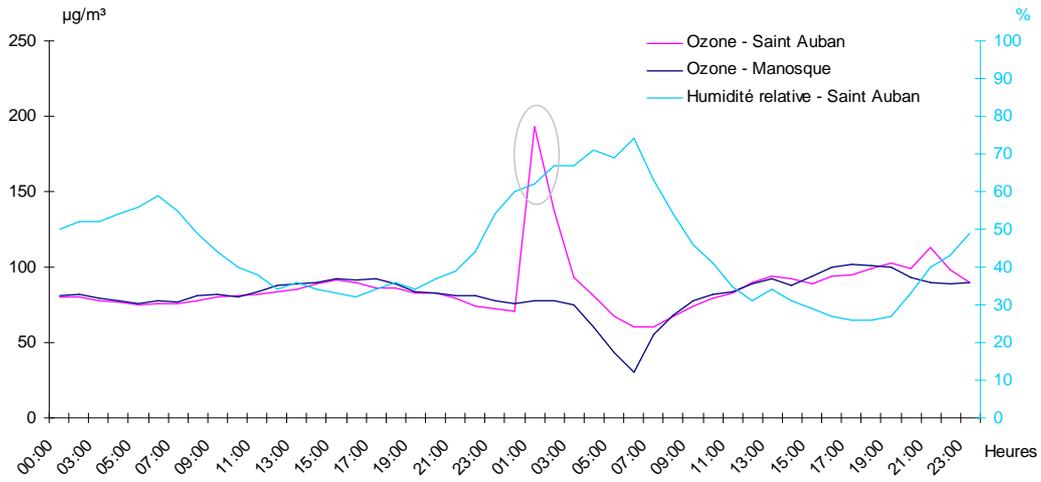
03/05/2003



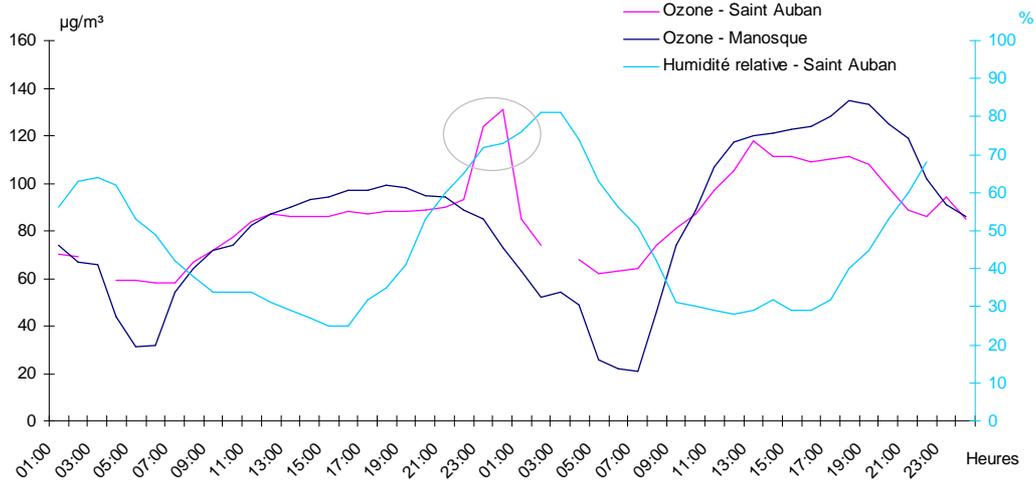
19 et 20/12/2005



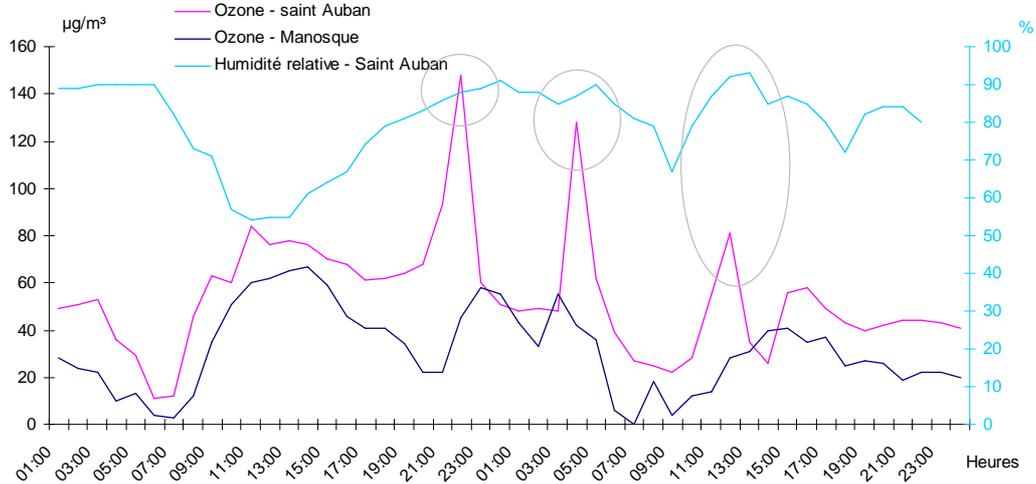
**13 et 14/08/2006**



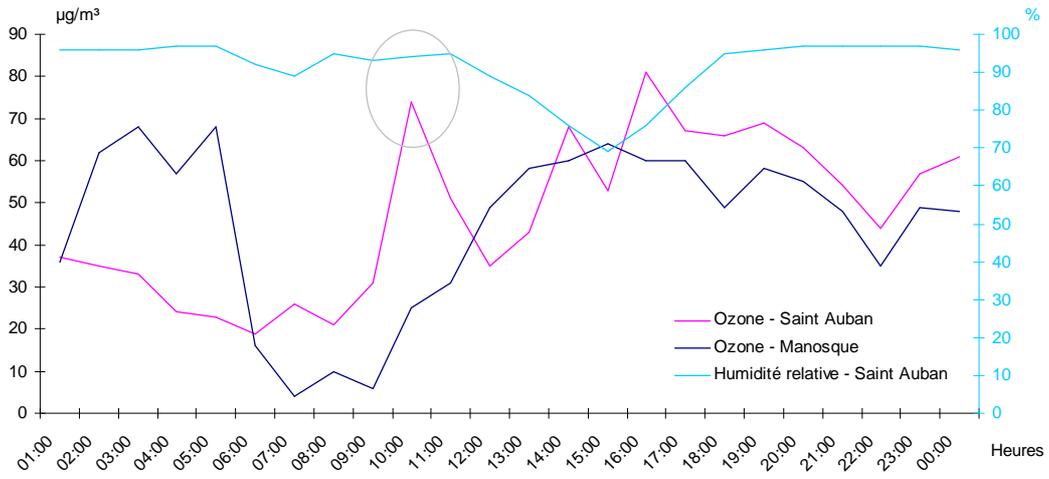
**28 et 29/06/2007**



**21 et 22/10/2008**



18/09/2009



## ANNEXE 3:

### ANALYSE DES COV SUR LES CANISTERS MIS EN PLACE DU 18 AU 20/12/2009 ET LES 13 ET 17/03/2010

Du 18/12 12h au 19/12 12h.

Composés	Concentration	
	ppbv	µg/m3 à 20°C
éthane	3.34	4.17
éthène	2.32	2.69
propane	1.73	3.16
propène	0.38	0.67
iso-butane	0.35	0.84
n-butane	0.93	2.25
acétylène	0.65	0.70
trans-2-butène	0.05	0.11
1-butène	0.07	0.17
cis-2-butène	0.03	0.07
iso-pentane	0.36	1.08
n-pentane	0.21	0.62
1,3-Butadiène	0.06	0.13
trans-2-pentène	0.03	0.07
1-pentène	0.03	0.08
cis-2-pentène	0.02	0.07
isoprène	0.17	0.48
1,1-dichloroéthane	< 0.06	< 0.25
1-hexène	< 0.03	< 0.10
1,2-dichloroéthylène	< 0.06	< 0.24
hexane	0.08	0.28
1,2-dichloroéthane	0.14	0.57
1,1,1-trichloroéthane	< 0.07	< 0.39
benzène	0.42	1.37
tétrachlorométhane	0.35	2.23
trichloroéthylène	< 0.06	< 0.33
iso-octane	0.06	0.27
heptane	0.06	0.23
1,1,2-trichloroéthane	< 0.05	< 0.28
toluène	0.44	1.70
octane	0.02	0.10
tétrachloroéthylène	< 0.04	< 0.28
chlorobenzène	< 0.02	< 0.09
éthylbenzène	0.12	0.52
m+p-xylène	0.28	1.23
styrene	0.04	0.16
o-xylène	0.11	0.50
1,3,5-triméthylbenzène	0.06	0.29
1,2,4-triméthylbenzène	0.05	0.25
1,4-dichlorobenzène	< 0.03	< 0.18
1,2,3-triméthylbenzène	< 0.02	< 0.10

Du 20/12 00h au 20/12 24h.

Composés	Concentration	
	ppbv	µg/m3 à 20°C
éthane	3.49	4.36
éthène	2.21	2.56
propane	1.28	2.35
propène	0.38	0.66
iso-butane	0.33	0.78
n-butane	0.62	1.50
acétylène	0.77	0.83
trans-2-butène	< 0.03	< 0.07
1-butène	0.06	0.15
cis-2-butène	< 0.03	< 0.07
iso-pentane	0.41	1.22
n-pentane	0.21	0.62
1,3-Butadiène	0.05	0.11
trans-2-pentène	0.02	0.07
1-pentène	< 0.02	< 0.06
cis-2-pentène	< 0.02	< 0.06
isoprène	0.03	0.07
1,1-dichloroéthane	< 0.06	< 0.25
1-hexène	< 0.03	< 0.10
1,2-dichloroéthylène	< 0.06	< 0.24
hexane	0.05	0.18
1,2-dichloroéthane	< 0.07	< 0.29
1,1,1-trichloroéthane	< 0.07	< 0.39
benzène	0.33	1.06
tétrachlorométhane	0.22	1.43
trichloroéthylène	< 0.06	< 0.33
iso-octane	0.04	0.17
heptane	0.05	0.22
1,1,2-trichloroéthane	< 0.05	< 0.28
toluène	0.38	1.45
octane	< 0.02	< 0.09
tétrachloroéthylène	< 0.04	< 0.28
chlorobenzène	< 0.02	< 0.09
éthylbenzène	0.09	0.40
m+p-xylène	0.23	1.03
styrène	0.04	0.16
o-xylène	0.08	0.34
1,3,5-triméthylbenzène	0.08	0.42
1,2,4-triméthylbenzène	0.02	0.12
1,4-dichlorobenzène	< 0.03	< 0.18
1,2,3-triméthylbenzène	< 0.02	< 0.10

Mesure instantanée sur dépassement ozone le 13/03/2010 (15h40)

Composés	Concentration	
	ppbv	µg/m3 à 20°C
éthane	2.77	3.47
éthène	0.64	0.75
propane	0.80	1.47
propène	0.32	0.56
iso-butane	0.16	0.39
n-butane	0.36	0.87
acétylène	0.41	0.44
trans-2-butène	< 0.03	< 0.07
1-butène	< 0.03	< 0.07
cis-2-butène	< 0.03	< 0.07
iso-pentane	0.15	0.45
n-pentane	0.09	0.27
1,3-Butadiène	< 0.03	< 0.07
trans-2-pentène	< 0.02	< 0.06
1-pentène	< 0.02	< 0.06
cis-2-pentène	< 0.02	< 0.06
isoprène	0.05	0.14
1,1-dichloroéthane	< 0.06	< 0.25
1-hexène	< 0.03	< 0.10
1,2-dichloroéthylène	< 0.06	< 0.24
hexane	< 0.03	< 0.11
1,2-dichloroéthane	< 0.07	< 0.29
1,1,1-trichloroéthane	0.38	2.10
benzène	0.13	0.43
tétrachlorométhane	< 0.10	< 0.64
trichloroéthylène	< 0.06	< 0.33
iso-octane	0.04	0.17
heptane	0.04	0.18
1,1,2-trichloroéthane	< 0.05	< 0.28
toluène	0.32	1.24
octane	0.03	0.12
tétrachloroéthylène	< 0.04	< 0.28
chlorobenzène	< 0.02	< 0.09
éthylbenzène	0.05	0.20
m+p-xylène	0.18	0.77
styrène	< 0.01	< 0.04
o-xylène	0.08	0.35
1,3,5-triméthylbenzène	0.04	0.20
1,2,4-triméthylbenzène	0.05	0.23
1,4-dichlorobenzène	< 0.03	< 0.18
1,2,3-triméthylbenzène	< 0.02	< 0.10

Mesure instantanée sur dépassement ozone le 17/03/2010 (13h30)

Composés	Concentration	
	ppbv	µg/m3 à 20°C
éthane	2.85	3.57
éthène	1.00	1.16
propane	4.13	7.56
propène	0.38	0.66
iso-butane	0.28	0.68
n-butane	0.48	1.17
acétylène	0.71	0.77
trans-2-butène	< 0.03	< 0.07
1-butène	0.06	0.13
cis-2-butène	< 0.03	< 0.07
iso-pentane	0.46	1.39
n-pentane	0.28	0.83
1,3-Butadiène	< 0.03	< 0.07
trans-2-pentène	< 0.02	< 0.06
1-pentène	< 0.02	< 0.06
cis-2-pentène	< 0.02	< 0.06
isoprène	< 0.02	< 0.06
1,1-dichloroéthane	< 0.06	< 0.25
1-hexène	< 0.03	< 0.10
1,2-dichloroéthylène	< 0.06	< 0.24
hexane	0.07	0.26
1,2-dichloroéthane	< 0.07	< 0.29
1,1,1-trichloroéthane	< 0.07	< 0.39
benzène	0.18	0.57
tétrachlorométhane	< 0.10	< 0.64
trichloroéthylène	< 0.06	< 0.33
iso-octane	0.14	0.67
heptane	0.05	0.21
1,1,2-trichloroéthane	< 0.05	< 0.28
toluène	0.49	1.89
octane	< 0.02	< 0.09
tétrachloroéthylène	< 0.04	< 0.28
chlorobenzène	< 0.02	< 0.09
éthylbenzène	0.12	0.55
m+p-xylène	0.50	2.21
styrène	< 0.01	< 0.04
o-xylène	0.17	0.73
1,3,5-triméthylbenzène	< 0.02	< 0.10
1,2,4-triméthylbenzène	< 0.02	< 0.10
1,4-dichlorobenzène	< 0.03	< 0.18
1,2,3-triméthylbenzène	< 0.02	< 0.10

## ANNEXE 4:

### ANALYSE DES COV SUR LES CANISTERS MIS EN PLACE ENTRE LE 27/05 ET LE 08/06/2010

#### Présentation des échantillons :

N° canisters	Nom du site	Début	Fin	Pression initiale (mmHg)	Pression finale (mmHg)
3673	Saint-Auban station seuil O3 (2)	-	-	-30	-4
3675	Saint-Auban station	27/05/10 à 11h	28/05/10 à 11h	-31	-4
3676	Saint-Auban centre de formation	07/06/10 à 11h30	08/06/10 à 11h30	-33	-7
3677	Saint-Auban station seuil O3 (1)	-	-	-30	-6
4092	Saint-Auban centre de formation	28/05/10 à 11h00	29/05/10 à 11h00	-29	-2
4094	Saint-Auban station seuil O3 (3)	-	-	-30	-6
4095	Saint-Auban centre de formation	28/05/10 à 11h00	29/05/10 à 11h00	-30	-3

#### 1. Résultats

Composés	Concentrations en µg/m <sup>3</sup>						
	3 677	3676	3673	3675	4095	4092	4094
Trimethylsilyl fluoride	27.49	0.57	65.59	0.37	<lq	<lq	85.62
Isopropanol + Acétone	195.65	161.26	414.23	214.70	6.94	181.85	240.86
Acetic acid, methyl ester	27.58	3.65	45.03	3.17	<lq	1.68	42.81
Trimethylsilanol	20.41	2.81	46.27	3.43	0.59	1.37	33.20
Methylphosphonic acid, fluoroanhydride, tert-butyl dimethylsilyl ester	5.78	<lq	20.58	<lq	<lq	<lq	27.18
2-Butanone (MEK)	0.60	<lq	2.70	<lq	<lq	<lq	<lq
Benzene, 1-[(2-bromophenoxy) methyl]-3,4-dimethoxy-	14.45	<lq	37.69	<lq	<lq	<lq	49.38
THF	4.96	5.52	5.28	8.44	1.01	6.48	7.64
1-Butanol	3.27	6.87	10.52	12.80	2.25	8.17	4.67
HMDSO	13.14	<lq	24.25	<lq	<lq	<lq	30.56
Benzène	1.21	0.59	2.29	15.13	<lq	<lq	2.25
Trichloroéthylène	63.14	0.92	83.45	1.04	0.42	0.75	63.44
Toluène	1.17	0.70	2.34	3 386.54	<lq	0.90	2.24
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	37.64	<lq	100.60	19.39	<lq	<lq	110.78
Ethylbenzene	0.28	<lq	0.26	2.66	0.21	0.27	0.30
m+p - Xylène	0.89	0.33	1.00	11.53	0.72	0.85	0.97
o - Xylène	0.24	<lq	0.29	1.55	0.22	0.27	0.27
Styrène	<lq	<lq	<lq	0.90	<lq	<lq	<lq
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	18.40	4.80	77.52	7.87	0.37	0.41	96.98
2,5-Dimethylstyrène	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq

La limite de quantification (lq) est de 0.20 µg/m<sup>3</sup>.

L'incertitude sur les analyses est de 10 %.

## ANNEXE 5:

### VALEURS TOXICOLOGIQUES DE REFERENCE (INERIS, 2010, FICHES TOXICOLOGIQUES)

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste.

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Mercure élémentaire	US EPA	Inhalation	30	RfC = 300 ng/m <sup>3</sup>	1995
	ATSDR	Inhalation	30	MRL = 200 ng/m <sup>3</sup>	2001
	OMS (CICAD)	Inhalation	30	TCI = 200 ng/m <sup>3</sup>	2003
	RIVM	Inhalation	30	TCA = 200 ng/m <sup>3</sup>	2001
Mercure élémentaire et composés inorganiques	OEHHA	Inhalation (chronique)	300	REL = 30 ng/m <sup>3</sup>	2008
	OEHHA	Inhalation (1h)	3000	REL = 600 ng/m <sup>3</sup>	2008
	OEHHA	Inhalation (8h)	300	REL = 60 ng/m <sup>3</sup>	2008
Mercure inorganique	OMS	Inhalation	20	VG annuelle = 1 µg/m <sup>3</sup>	2000

**OEHHA** Office of Environmental Health Hazard Assessment (California)

**US-EPA** United State Environmental Protection Agency

**RIVM** Institut néerlandais pour la santé publique et l'environnement

**ATSDR** Agency for Toxic Substances and Disease Registry

**OMS** Organisation mondiale de la santé

*RfC : Concentration de Référence*

*MRL : Minimum Risk Level (niveau de risque minimum)*

*REL = Reference Exposure Level (dose d'exposition de référence)*

*TCA = Tolerable Concentration in Air (concentration tolérable dans l'air)*

*TDI : Tolerable daily Intake (Dose Journalière Admissible = DJA)*

*TCI : Tolerable Concentration Intake (concentration admissible)*

Ces valeurs toxicologiques sont des valeurs de référence pour une exposition chronique par inhalation pour une population générale.

**En 2009, suite à une analyse approfondie des justifications scientifiques de chaque organisme ayant établi des VTR, l'INERIS a retenu la valeur de l'OEHHA (30 ng/m<sup>3</sup>) comme valeur toxicologique de référence pour l'exposition chronique au mercure par inhalation.**

#### Généralités sur le mercure

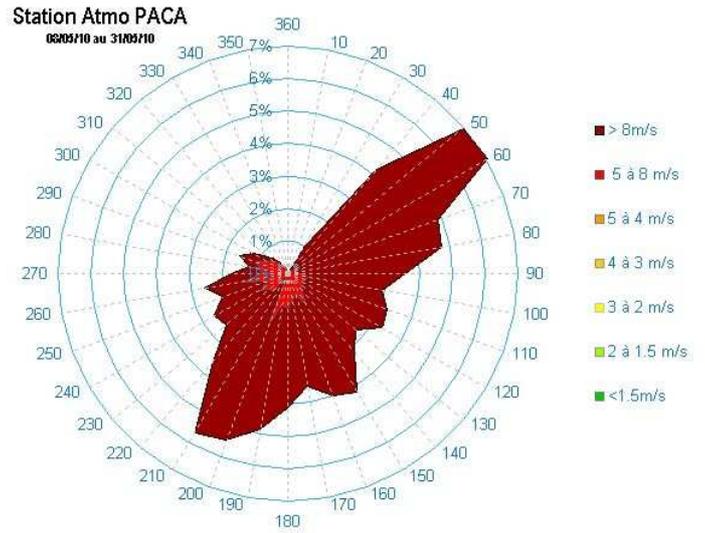
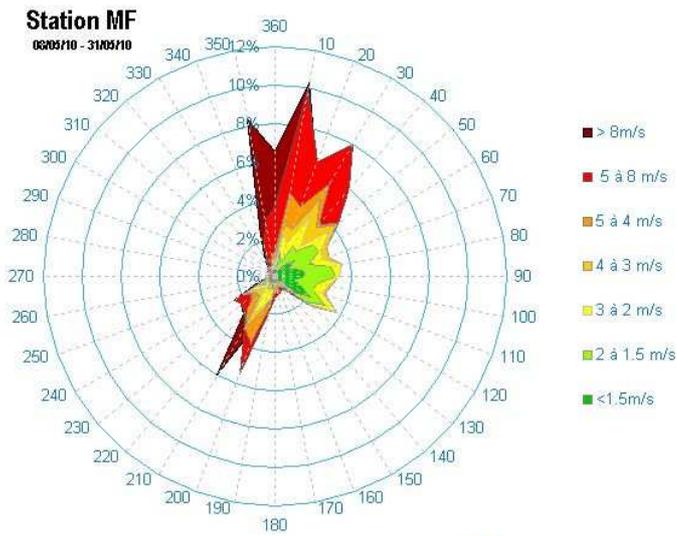
Le mercure élémentaire est un métal liquide à température ambiante.

Il existe deux grands types de sels : les sels inorganiques (chlorure mercurique, chlorure mercureux, etc...) et les sels organiques (méthylmercure, etc...).

Chez l'homme, comme chez l'animal, le mercure métallique est essentiellement absorbé par voie pulmonaire. Le mercure inorganique est très peu absorbé par voie pulmonaire. De manière générale, chez l'homme, le mercure métallique et le mercure inorganique présentent un faible taux d'absorption par voie orale et encore plus faible par voie cutanée. Enfin, les sels mercuriques sont plus facilement absorbés que les sels mercureux. Le mercure organique, est absorbé plus facilement par voie orale.

## ANNEXE 6:

### ROSES DES VENTS SUR LA STATION DE METEO FRANCE ET D’ATMO PACA DU 08/05 AU 31/05/2010



Les mesures de vent effectuées à la station d’Atmo PACA ont fonctionné du 08 au 31/05/2010 : la comparaison entre les deux roses de vents est donc faite sur cette période.