Document complémentaire

Au guide de surveillance dans l'air autour des installations classées

Principales caractéristiques physico-chimique, valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant, méthodes de mesures de certaines substances

Impact des activités humaines sur les milieux et la santé



Première édition - Novembre 2016



maîtriser le risque | | pour un développement durable

Préambule

Le présent rapport, sur la **surveillance dans l'air des retombées des émissions atmosphériques autour d'une ICPE** a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

Rédacteurs

Avec la participation de

Heidi CARRILHO, Unité Caractérisation des milieux (MILI),

Francois GAUTIER, Jessica QUERON, Guillaume HAREL,

Vérification, approbation

Eva LEOZ, Nicolas ALSAC Philippe HUBERT, Direction des Risques Chroniques, INERIS.

Note

Il est prévu de mettre à jour ce document régulièrement pour refléter les évolutions de la réglementation, des connaissances et des outils. Vous pouvez faire part de vos remarques et suggestions à marc.durif@ineris.fr. Le tableau ci contre résume l'historique des versions.

Version	Date de parution	Modifications
1.0	Novembre 2016	

Ce document comporte 90 pages, hors couverture et quatrième de couverture.

Sommaire général

- 3 Table des tableaux
- 4 Table des figures
- 6 Composés Organiques Volatils chlorés
 - 7 Perchloroéthylène
 - 10 Trichloroéthylène
 - 13 Chlorure de méthylène
 - 15 Méthylchloroforme
 - 17 Chlorure d'éthylène
 - 19 Tétrachlorure de carbone
 - 21 Chloroforme
- 24 Composés Organiques Volatils aromatiques
 - 25 Benzène
 - 29 Toluène
 - 32 Ethylbenzène
 - 35 Xylène
- 38 Dioxyde de soufre
- 44 Éléments trace métalliques
 - 45 Mercure
 - 51 Arsenic
 - 56 Cadmium
 - 61 Plomb
 - 66 Nickel
- 72 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)
- 84 Polychlorodibenzo-p-dioxines et les polychlorodibenzo-p-furanes (PCDD/F)

Table des tableaux

Tableau 2 Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France Tableau 3 Teneurs extérieures de perchloroéthylène dans six villes européennes de l'étude EXPOLIS Tableau 4 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 5 Concentrations ubiquitaires du trichloroéthylène Tableau 6 Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France Tableau 7 Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieur Tableau 8 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	7 7 8 9 10 10 11 12
rableau 3 Teneurs extérieures de perchloroéthylène dans six villes européennes de l'étude EXPOLIS Tableau 4 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 5 Concentrations ubiquitaires du trichloroéthylène Tableau 6 Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France Tableau 7 Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieur Tableau 8 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	8 9 10 10 11 11
Tableau 4 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 5 Concentrations ubiquitaires du trichloroéthylène Tableau 6 Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France Tableau 7 Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieur Tableau 8 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	9 10 10 11 12
échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 5 Concentrations ubiquitaires du trichloroéthylène Tableau 6 Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France Tableau 7 Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieur Tableau 8 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	10 10 11 11
Tableau 6Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en FranceTableau 7Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieurTableau 8Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes RadielloTableau 9Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	10 11 12
en France Tableau 7 Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieur Tableau 8 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	11
dans l'environnement extérieur Tableau 8 Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	12
échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello Tableau 9 Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène	
	13
Tableau 10Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello	14
Tableau 11Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello	16
Tableau 12 Concentrations ubiquitaires du chlorure d'éthylène	17
Tableau 13Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello	18
Tableau 14 Concentrations ubiquitaires du tétrachlorure de carbone	
Tableau 15Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello	20
Tableau 16 Concentrations ubiquitaires du chloroforme	
Tableau 17Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello	22
Tableau 18 Valeur limite du benzène dans l'air ambiant	24
Tableau 19 Concentrations ubiquitaires du benzène	26
Tableau 20Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbo- pack X 450mg – 7 jours	26
Tableau 21 Concentrations en toluène relevées dans différents environnements	29
Tableau 22 Concentrations ubiquitaires du toluène	29
Tableau 23Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbo- pack X 450mg – 7 jours	30
Tableau 24 Concentrations ubiquitaires de l'éthylbenzène	32
Tableau 25Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbopack X 450mg – 7 jours	33
Tableau 26 Concentrations en xylène relevées dans différents environnements	35
Tableau 27 Concentrations en xylène relevées dans différents environnements en France	35
Tableau 28 Concentrations ubiquitaires du xylène	35
Tableau 29Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbo-pack X 450mg – 7 jours	36

Table des tableaux

(suite)

n°	Tableaux	P.
Tableau 30	Valeurs réglementaires de concentration de dioxyde de soufre dans l'air ambiant	39
Tableau 31	Valeurs recommandées par l'OMS pour le dioxyde de soufre	40
Tableau 32	ableau 32 Concentrations ubiquitaires du dioxyde de soufre	
Tableau 33	Tableau 33 Valeur réglementaire pour le mercure	
Tableau 34	Concentrations ubiquitaires du mercure total	46
Tableau 35	Niveaux de concentrations en ng.m ⁻³ de mercure dans l'air ambiant relevés dans différents environnements dans le cadre des travaux du LCSQA (analyseur Tekran 2537A - 28 campagnes entre 2000 et 2003)	46
Tableau 36	Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques de mercure inorganique	48
Tableau 37	Valeur cible de l'arsenic dans l'air ambiant	51
Tableau 38	Valeur réglementaire pour l'arsenic	52
Tableau 39	Concentrations ubiquitaires de l'arsenic	52
Tableau 40	Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques d'arsenic	53
Tableau 41	Valeur cible du cadmium dans l'air ambiant	56
Tableau 42	Valeur réglementaire fixée pour le cadmium	57
Tableau 43	Concentrations ubiquitaires du cadmium	57
Tableau 44	Valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de cadmium fixée par la réglementation allemande et suisse	58
Tableau 45	Valeur limite du plomb dans l'air ambiant	61
Tableau 46	Valeur réglementaire fixée pour le plomb	62
Tableau 47	Concentrations ubiquitaires du plomb	62
Tableau 48	Valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de plomb fixée par la réglementation allemande et suisse	63
Tableau 49	Valeur cible du nickel dans l'air ambiant	66
Tableau 50	Concentrations ubiquitaires du nickel	67
Tableau 51	Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques de nickel	68
Tableau 52	Propriétés physico-chimiques et toxicité de 16 HAP	74
Tableau 53	Principaux groupes de HAP considérés et compartiments de mesure	76
Tableau 54	Valeur cible du B[a]P dans l'air ambiant	76
Tableau 55	Concentrations en HAP mesurés dans les dépôts atmosphériques totaux par des collecteurs de type flacon-entonnoir	79
Tableau 56	Facteurs d'équivalence de la toxicité des 17 PCDD/F	85
Tableau 57	Répartition entre phase particulaire et gazeuse des PCDD/F	86
Tableau 58	Valeur réglementaire fixée pour les PCDD/Fs	86
Tableau 59	Niveaux de dépôts atmosphériques totaux de PCDD/F (BRGM, 2011)	86
Tableau 60	Niveaux de dépôts atmosphériques totaux de PCDD/F (INERIS, 2012)	87

Tables des figures

n°	Figures	P.
Figure 1	Distribution des niveaux de référence des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le mercure établis par l'INERIS (2012)	47
Figure 2	Distribution des niveaux de référence des dépôts mesurés dans différentes typologies pour l'arsenic établis par l'INERIS (2012)	53
Figure 3	Distribution des niveaux de référence des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le cadmium établis par l'INERIS (2012)	58
Figure 4	Distribution des niveaux de référence des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le plomb établis par l'INERIS (2012)	63
Figure 5	Distribution des niveaux de référence des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le nickel établis par l'INERIS (2012)	68
Figure 6	Boîtes à moustaches des concentrations moyennes annuelles en B[a]P selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010	77
Figure 7	Boîtes à moustaches des rapports de concentrations moyennes en B[a]P en saison froide /saison chaude pour 2010	77
Figure 8	Boîtes à moustaches des ratios moyens annuels B[a]P $/ \Sigma$ 7 HAP selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010	78
Figure 9	Boîtes à moustaches des rapports des ratios moyens annuels B[a]P / Σ 7 HAP saison froide/saison chaude selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010	78
Figure 10	Distribution des niveaux de référence des dépôts mesurés dans différentes typologies pour les PCDD/Fs établis par l'INERIS (2012)	87

- 7 Perchloroéthylène
- 10 Trichloroéthylène
- 13 Chlorure de méthylène
- 15 Méthylchloroforme
- 17 Chlorure d'éthylène
- 19 Tétrachlorure de carbone
- 21 Chloroforme

Perchloroéthylène

- (1) WHO, Concise International Chemical Assessment Document 68 (2006), Tetrachloroethylene
- (2) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Tétrachloroéthylène (INERIS, M. Bisson, Avril 2007) (http://rsde.ineris.fr)
- (3) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Tétrachloroéthylène (INERIS, M. Bisson, Septembre 2008)
- (4) Profile for Tetrachloroethylene, ATSDR, Sept. 1997
- (5) Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos – Le Tétrachloroéthylène, Haut Conseil de la Santé Publique, Juin 2010
- (6) Inventaire des données de bruit de fond dans l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France, L. DELERY, INERIS, Avril 2009

Physico-chimie⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

Le tétrachloroéthylène (C_2Cl_4) plus connu sous le nom de perchloroéthylène (N°CAS 127-18-4) se présente sous la forme d'un liquide limpide, incolore et volatil, qui dégage une odeur éthérée rappelant celle du trichlorométhane (seuil de détection olfactif à 1ppm). Le perchloroéthylène se volatilise facilement à partir du sol et des eaux superficielles.

Dans l'air, le tétrachloroéthylène se décompose pour donner du phosgène, du chlorure de trichloracétyle, du chlorure d'hydrogène, ainsi que du monoxyde et du dioxyde de carbone, mais aussi d'autres produits comme le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Sa demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 3 à 5 mois. La réaction avec les radicaux d'hydroxyle est sa voie de dégradation la plus importante. Non stabilisé, en présence de dioxygène et de lumière, il s'oxyde (oxydation photochimique) en donnant, en particulier, du phosgène (COCl₂) et du chlorure d'hydrogène. La stabilisation est assurée par des amines (triéthylamine...) associées ou non à des antioxydants (phénols substitués...).

Dans l'atmosphère, le tétrachloroéthylène se retrouve sous forme gazeuse.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (3)(4)(5)(6)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Les rejets de perchloroéthylène dans l'environnement sont essentiellement atmosphériques. Il n'est pas présent naturellement dans l'environnement. Les concentrations en perchloroéthylène relevées dans l'air ambiant sont donc liées aux activités anthropiques. On estime qu'environ 85% de la production est émis dans l'atmosphère par évaporation.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	< 0,3 μg.m ⁻³

Tableau 1: Concentrations ubiquitaires du perchloroéthylène⁽³⁾⁽⁴⁾

Les niveaux de perchloroéthylène dans l'air sont généralement plus élevés en milieu urbain ou à proximité de zones industrielles, lieu où cette substance est plus utilisée.

En France, il existe peu de données concernant les niveaux de perchloroéthylène en environnement extérieur. La campagne logements de l'OQAI et celle des crèches de la Ville de Paris présentent une distribution des teneurs extérieures mesurées.

	Extérieur des logements de la campagne OQAI 2003-2005	Extérieur des 28 crèches de Paris (2008-2009)	
Nombre de mesures	517	52	
Médiane (µg.m ⁻³)	< 1,2 (LQ)	0,7	

Tableau 2 : Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France⁽⁵⁾⁽⁶⁾

Perchloroéthylène

- (7) http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/tet-ethy.html, consulté le 03/11/10
- (8) Trichloroéthylène, Tétrachloroéthylène et chlorure de vinyle dans l'air Sources, mesures et concentrations, I. ZDANEVITCH, F. DEL-GRATTA, INERIS, Février 2005

L'étude multicentrique européenne EXPOLIS présente une distribution des teneurs en perchloroéthylène dans les six villes européennes. Les teneurs extérieures mesurées sont proches de celles enregistrées en France, sauf dans le cas de Milan qui se caractérise par des niveaux nettement plus élevés.

Villes	Athènes	Bâle	Helsinki	Milan	Oxford	Prague
Nombre de mesures	25	37	136	25	24	16
Médiane (µg.m³)	0,8	0,7	0,6	7,5	1,2	2,0
Moyenne (µg.m ⁻³)	2,3	0,7	0,8	33	1,3	4,2
Maximum (µg.m ⁻³)	13,8	3,6	18,5	354	2,7	19,4

Tableau 3 : Teneurs extérieures de perchloroéthylène dans six villes européennes de l'étude EXPOLIS⁽⁵⁾

Le rapport européen d'évaluation des risques rassemblent les données disponibles sur les niveaux de concentration extérieures en perchloroéthylène. Il indique que la majorité des résultats est inférieure à 10 µg.m⁻³, dont la plupart est en dessous de 1 µg.m⁻³.

L'Allemagne est le pays disposant du plus grand nombre de mesures, le maximum des concentrations relevé est de 120 µg.m⁻³.

Dans le cadre de l'étude américaine NHEXAS, la médiane des concentrations mesurées en extérieur est de 1,24 µg.m³ et le percentile 90 est de 6,71 µg.m³. D'après l'US-EPA, le perchloroéthylène était détecté, avant les années 1980, dans l'air ambiant à des niveaux de concentration de 0.16 ppb dans les zones rurales, 0.79 ppb dans les zones urbaines et 1.3ppb dans les zones proches de sources émissives⁽⁷⁾.

Méthodes de mesure des concentrations(8)

Les mesures du tétrachloroéthylène dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives(8)

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

- □ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)
- □ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Perchloroéthylène

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Les tubes Radiello® sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène). D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs	
Perchloroéthylène	Х		
Trichloroéthylène	X		
Chlorure de méthylène		Х	
Méthylchloroforme		Х	
Chlorure d'éthylène		Х	
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information		
Chloroforme	Pas d'information		

Tableau 4 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello[®]

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
Mesures intégrées	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (ali- quote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthylène et 48L pour le perchloroéthylène.
	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m-1 par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un prélèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un pré- lèvement d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

Trichloroéthylène

- (9) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Trichloroéthylène (INERIS, J-M.Brignon, Août 2007) (http://rsde.ineris.fr)
- (10) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Trichloroéthylène (INE-RIS, A. Pichard, Mars 2005)
- (11) Toxicological Profile for Trichloroethylene, ATSDR, Sept. 1997
- (12) Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Trichloroéthylène (TCE), AFSSET, Juin 2009

Note

ECB = European Chemical Bureau, ou BESC = bureau européen des substances chimiques.

Physico-chimie⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

Le trichloroéthylène (N°CAS 79-01-6), C_2HCl_3 , est un liquide incolore, d'odeur douce rappelant celle du chloroforme (seuil de détection olfactif à 100ppm). Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible dans la plupart des solvants organiques.

Le trichloroéthylène se volatilise rapidement dans l'air à partir de l'eau ou du sol. Une synthèse bibliographique réalisée par l'ECB (2004) indique des temps de demi-vie de la substance dans l'air par photodégradation de 5 à 8 jours. Non stabilisé, en présence de dioxygène et de lumière, ils s'oxydent (oxydation photochimique) en donnant, en particulier, du phosgène (COCl₂) et du chlorure d'hydrogène. La stabilisation est assurée par des amines (triéthylamine...) associées ou non à des antioxydants (phénols substitués...).

Dans l'atmosphère, le trichloroéthylène se retrouve sous forme gazeuse.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (6)(10)(11)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le trichloroéthylène n'est pas présent naturellement dans l'environnement, les concentrations relevées sont liées à des sources anthropiques.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	< 0,16 μg.m ⁻³

Tableau 5: Concentrations ubiquitaires du trichloroéthylène10⁽¹⁰⁾

En France, il existe peu de données concernant les niveaux de trichloroéthylène en environnement extérieur. La campagne logements de l'OQAI présente une distribution des teneurs extérieures mesurées.

	Extérieur des logements de la campagne OQAI 2003-2005	Extérieur des 28 crèches de Paris (2008-2009)	
Nombre de mesures	517	52	
Médiane (µg.m ⁻³)	< 1,2 (LQ)	0,7	

Tableau 6: Distribution des concentrations en perchloroéthylène dans l'air extérieur en France⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹²⁾

Comme pour les environnements intérieurs, il est observé une certaine homogénéité des valeurs à l'échelle mondiale, avec un gradient de concentration environnement : non pollué < milieu rural < milieu urbain < milieu industriel et proximité de sources d'émission.

En milieu urbain, les concentrations moyennes annuelles sont généralement comprises entre 1 et 2 µg.m⁻³, avec des valeurs maximales de l'ordre de 10 µg.m⁻³ pendant des périodes plus courtes et/ou dans des endroits particuliers (proximité de sources). L'ECB retient les estimations moyennes suivantes :

- **□** en **environnement non pollué** : 0,003 0,1 μg.m⁻³ ;
- \square en **milieu rural** : 0,002 6 µg.m⁻³ (majoritairement < 1) ;
- \blacksquare en milieu urbain / industriel : 0,3 30 µg.m⁻³ (moyenne < 10).

Trichloroéthylène

Type d'environnement	Valeur	Source
Villes canadiennes, moyennes annuelles	Toronto (1984-1985) : 1,9 Montréal (1984-1985) : 0,7 Sarnia (1 mois 1983) : 1,2 Vancouver (1 mois 1983) : 1,0	[OMS 2005]
Villes canadiennes, valeurs maximales	Toronto (1984-1985) : 8,6 Montréal (1984-1985) : 1,7 Sarnia (1 mois 1983) : 3,6 Vancouver (1 mois 1983) : 3,4	[OMS 2005]
115 station de mesure dans 14 états (USA, 1998)	0,88 [0,01 - 3,9] P90 = 1,76	[OMS 2005] [US EPA 2005]
Moyennes air extérieur (USA, 1985-1998)	Rural : 0,42 Urbain : 1,26 Sub-urbain : 1,61 Commercial : 1,84 Industriel : 1,54	[OMS 2005]
Villes européennes (dates non metionnées)	Moyennes : 0,8 - 18,5 Extrêmes : 0,04 - 64,1 Athènes : 9,9 (48h) Bâle : 0,6 (48h) Milan : 3,7 (48h) Prague : 5,4 (48h)	[OMS 2000] [European commission 2005]

Tableau 7 : Valeurs bibliographiques de concentrations de trichloroéthylène rapportées dans l'environnement extérieur⁽¹²⁾

Méthodes de mesure des concentrations(8)

Les mesures du trichloroéthylène dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives(8)

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

- □ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)
- □ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe 1/4" va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Trichloroéthylène

Les tubes Radiello® sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène). D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs	
Perchloroéthylène	Х		
Trichloroéthylène	Х		
Chlorure de méthylène		Х	
Méthylchloroforme		Х	
Chlorure d'éthylène		Х	
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information		
Chloroforme	Pas d'information		

Tableau 8 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello[®]

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
5	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min ⁻¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (ali- quote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthylène et 48L pour le perchloroéthylène.
ntégrée	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m-¹ par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
Mesures intégrées	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un prélèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un pré- lèvement d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

Chlorure de méthylène

- (13) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Dichlorométhane (INERIS, J-M. Brignon, Avril 2006) (http:// rsde.ineris.fr)
- (14) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chlorure de méthyléthylène (INERIS, A. Pichard, Juin 2005)
- (15) Toxicological profile for Methylene Chloride, ATSDR, Sept. 2000

Physico-chimie⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

Le chlorure de méthylène ou dichlorométhane (N°CAS 75-09-2), CH_2Cl_2 , est à température ambiante un liquide incolore et volatil, d'odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise (seuil de détection olfactif entre 160 et 620 ppm). Il est peu soluble dans l'eau mais miscible dans la plupart des solvants organiques.

Le chlorure de méthylène se volatilise rapidement dans l'air à partir de l'eau de surface ou du sol. Sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée à 119 jours. La réaction photochimique avec les radicaux hydroxyles est sa voie de dégradation la plus importante.

Dans l'atmosphère, le chlorure de méthylène se retrouve sous forme gazeuse.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (8)(15)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Les données dans l'environnement extérieur sont peu nombreuses pour le chlorure de méthylène. Le chlorure de méthylène n'est pas présent naturellement dans l'environnement. Les concentrations relevées sont liées à des sources anthropiques.

Milieu	Concentration ubiquitaire	
Air	< 0,2 μg.m ⁻³	

Tableau 9 : Concentrations ubiquitaires du chlorure de méthylène⁽¹⁴⁾

Méthodes de mesure des concentrations⁽⁸⁾

Les mesures du trichloroéthylène dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives(8)

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

- □ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)
- □ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe $\frac{1}{4}$ va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Chlorure de méthylène

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Les tubes Radiello[®] sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène).

D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs	
Perchloroéthylène	Χ		
Trichloroéthylène	Х		
Chlorure de méthylène		Х	
Méthylchloroforme		Х	
Chlorure d'éthylène		Х	
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information		
Chloroforme	Pas d'information		

Tableau 10 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello[®]

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min ⁻¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (ali- quote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthylène et 48L pour le perchloroéthylène.
ntégrée	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m-¹ par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
Mesures intégrées	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un prélèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un pré- lèvement d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

Méthylchloroforme

- (16) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 1,1,1-Trichloroéthane (INERIS, J-M. Brignon, Janvier 2006) (http://rsde.ineris.fr)
- (17) Toxicological profile for 1,1,1-Trichloroethane, ATSDR, July 2006

Physico-chimie⁽¹⁶⁾

Le méthylchloroforme ou 1,1,1-trichloroéthane (N°CAS 71-55-6), $C_2H_3Cl_3$, se présente sous forme de liquide incolore, volatil, d'odeur éthérée (seuil de détection olfactif à 100 ppm). Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible dans la plupart des solvants organiques.

Le méthylchloroforme se volatilise rapidement dans l'air à partir de l'eau de surface ou du sol. D'après les données compilées par EuroChlor (en 1999) et par IPCS (en 1992), sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée entre 3 et 5 ans.

Dans l'atmosphère, le méthylchloroforme se retrouve sous forme gazeux.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (16)(17)

Le méthylchloroforme n'est pas présent naturellement dans l'environnement, les concentrations relevées sont liées à des sources anthropiques.

Du fait du long temps de résidence du méthylchloroforme dans l'air (plusieurs années), il existe un effet retard sur les mesures de réduction des rejets de cette substance dans l'environnement. Cet effet retard sera à prendre en compte pour l'éventuelle mise en place de mesures de réduction des émissions.

Les données dans l'environnement extérieur sont peu nombreuses pour le méthylchloroforme.

Méthodes de mesure des concentrations(8)

Les mesures du méthylchloroforme dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives(8)

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

- □ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)
- □ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Méthylchloroforme

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Les tubes Radiello® sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène).

D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs	
Perchloroéthylène	Х		
Trichloroéthylène	Х		
Chlorure de méthylène		Х	
Méthylchloroforme		Х	
Chlorure d'éthylène		Х	
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information		
Chloroforme	Pas d'information		

Tableau 11 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello[®]

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min ⁻¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (aliquote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthylène et 48L pour le perchloroéthylène.
ntégrée	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m ⁻¹ par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
Mesures intégrées	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un prélèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un pré- lèvement d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

Chlorure d'éthylène

- (18) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 1,2-Dichloroéthane (INERIS, J-M. Brignon, Avril 2006) (http://rsde.ineris.fr)
- (19) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 1,2-Dichloroéthane (INERIS, A. Pichard, Juin 2005)
- (20) WHO, Concise International Chemical Assessment Document 1 (1998), 1,2-Dichloroethane
- (21) Toxicological profile for 1,2-Dichloroethane, ATSDR, Sept. 2001
- (22) http://www.epa.gov/ttnatw01/ hlthef/di-ethan.html, consulté le 03/11/10

Physico-chimie(18)(19)(20)

Le chlorure d'éthylène ou 1,2-dichloroéthane (N°CAS 107-06-2), $C_2H_4Cl_2$, est un liquide incolore huileux qui possède une odeur proche du chloroforme (seuil de détection olfactif entre 3 et 100 ppm). Il est très peu soluble dans l'eau mais miscible dans la plupart des solvants organiques.

Le chlorure d'éthylène est très volatil tant en produit pur qu'en solution aqueuse. D'après la littérature, sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée entre 43 et 111 jours.

Dans l'atmosphère, le chlorure d'éthylène se retrouve sous forme gazeuse.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (8)(15)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le chlorure d'éthylène n'est pas présent naturellement dans l'environnement, les concentrations relevées sont liées à des sources anthropiques. Les données dans l'environnement extérieur sont peu nombreuses pour le chlorure d'éthylène.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	< 0,1 μg.m ⁻³

Tableau 12: Concentrations ubiquitaires du chlorure d'éthylène⁽¹⁹⁾

D'après l'US-EPA, les niveaux moyens rencontrés en chlorure d'éthylène en 1980-1981 dans l'air ambiant sont compris entre 0.1 et 1.5 ppb, soit entre 0.4 et 6 µg.m⁻³ (étude dans sept zones urbaines).

Méthodes de mesure des concentrations(8)

Les mesures du trichloroéthylène dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives⁽⁸⁾

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

- □ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)
- □ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Chlorure d'éthylène

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Les tubes Radiello® sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène).

D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs	
Perchloroéthylène	Х		
Trichloroéthylène	Х		
Chlorure de méthylène		Х	
Méthylchloroforme		Х	
Chlorure d'éthylène		Х	
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information		
Chloroforme	Pas d'information		

Tableau 13 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello®

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min ⁻¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (ali- quote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthylène et 48L pour le perchloroéthylène.
ntégrée	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m¹ par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
Mesures intégrées	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un prélèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un pré- lèvement d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés. Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

Tétrachlorure de carbone

- (23) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Tétrachlorure de carbone (INERIS, J-M.Brignon, Août 2007) (http://rsde.ineris.fr)
- (24) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Tétrachlorure de carbone (INERIS, A. Pichard, Juin 2005)
- (25) WHO, Environmental Health Criteria 208 (1999), Carbon Tetrachloride
- (26) Toxicological Profile for Carbon Tetrachloride, ATSDR, August 2005

Physico-chimie⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

Le tétrachlorure de carbone (N°CAS 56-23-5), CCl₄, est un solvant chloré dérivé du méthane, qui s'apparente aux solvants tels que le chloroforme et le dichlorométhane (seuil de détection olfactif à 10 ppm). Stable à température ambiante, il se décompose à partir de 400°C en acide chlorhydrique, anhydride carbonique et phosgène (COCl₂). Sa solubilité est maximale dans les solvants organiques tels que le chloroforme et l'éthanol, mais le tétrachlorure de carbone est peu soluble dans l'eau.

Le tétrachlorure de carbone est une substance très volatile qui se retrouve donc préférentiellement dans l'atmosphère. La demi-vie de la substance dans l'atmosphère est estimée à 50 ans. Le tétrachlorure de carbone subit une oxydation au contact de l'air lorsqu'il y a présence de chaleur, d'humidité ou de radiations ultraviolettes, pour donner du dichlorure de carbonyle. Le tétrachlorure de carbone contribue à l'appauvrissement de la couche d'ozone.

Dans l'atmosphère, le tétrachlorure de carbone se retrouve sous forme gazeuse.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (24)(26)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le tétrachlorure de carbone n'est pas présent naturellement dans l'environnement, les concentrations relevées sont liées à des sources anthropiques. Les données dans l'environnement extérieur sont peu nombreuses pour le tétrachlorure de carbone.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	0,5 à 1 μg.m ⁻³

Tableau 14 : Concentrations ubiquitaires du tétrachlorure de carbone⁽²⁴⁾

Méthodes de mesure des concentrations(8)

Les mesures du tétrachlorure de carbone dans l'air ambiant sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives(8)

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

- □ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)
- □ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration. Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour

Tétrachlorure de carbone

des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Les tubes Radiello® sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène).

D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs	
Perchloroéthylène	Х		
Trichloroéthylène	X		
Chlorure de méthylène		Х	
Méthylchloroforme		Х	
Chlorure d'éthylène		Х	
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information		
Chloroforme	Pas d'information		

Tableau 15 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello®

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
Mesures intégrées	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min ⁻¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (aliquote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthy- lène et 48L pour le perchloroé- thylène.
	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m ⁻¹ par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un pré- lèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un prélève- ment d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

Chloroforme

- (27) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Chloroforme (INERIS, J-M.Brignon, Mars 2006) (http://rsde.ineris.fr)
- (28) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Chloroforme (INERIS, A. Pichard, Février 2005)
- (29) WHO, Concise International Chemical Assessment Document 58 (2004), Chloroform
- (30) Toxicological profile for Chloroform, ATSDR, Sept. 1997

Physico-chimie⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾

Le chloroforme ou trichlorométhane (N°CAS 67-66-3), CHCl₃, est un liquide incolore, volatil, d'odeur éthérée (seuil de détection olfactif à 85 ppm). Il est soluble dans l'eau et miscible dans la plupart des solvants organiques.

Dans l'air, le chloroforme peut se décomposer par réaction photochimique avec des radicaux libres. Sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée dans la littérature à 105 jours.

Dans l'atmosphère, le chloroforme se retrouve sous forme gazeuse.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (28)(27)(30)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le chloroforme est une molécule d'origine naturelle issue des réactions d'halogénation et sa présence dans l'environnement est due pour 90% à ses émissions non anthropiques (eau de mer, transformations dans les sols, activités géologiques et volcaniques...).

Le chloroforme est présent dans tous les milieux à des concentrations plus ou moins importantes. Ainsi, selon une étude citée par l'OMS (2004), des concentrations moyennes de l'ordre de 0,09 µg.m⁻³ ont été mesurées dans l'air à différents points du globe éloignés d'activités humaines. Au dessus de l'océan atlantique, des concentrations allant de 0,05 à 0,1 µg.m⁻³ ont également été mesurées. Dans des régions habitées, il est observé que les concentrations en chloroforme sont plus faibles dans les zones rurales, plus importantes dans les zones urbaines et les plus fortes aux abords de grands axes routiers. Les concentrations moyennes annuelles peuvent alors varier de 0,1 à 0,2 µg.m⁻³.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	0,2 μg.m ⁻³

Tableau 16: Concentrations ubiquitaires du chloroforme⁽²⁸⁾

Il faut noter que les plus fortes concentrations moyennes ont été mesurées dans des atmosphères intérieures, en particulier dans des atmosphères enfumées par le tabac où on a pu mesurer des concentrations de 16 µg.m⁻³.

Méthodes de mesure des concentrations⁽⁸⁾

Les mesures du tétrachlorure de carbone dans l'air ambiant sont réalisées par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégrées.

Méthodes manuelles actives(8)

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Les adsorbants peuvent être les mêmes que pour les hydrocarbures, c'est-à-dire :

□ carbones graphités (Carbopack B, Carbopack X, Carbotrap B Carbograph 4 ou 5...) pour les composés « lourds » (à partir du dichloro-éthane)

Chloroforme

□ tamis moléculaire de carbone (Carbosieve SIII, Carboxen 1000, Carbosphere...) pour les composés légers, chlorométhanes et chlorure de vinyle.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO17), et idéalement de 50 à 100 mL.min⁻¹. Le volume idéal est compris entre 1 et 4 Litres, mais peut varier en fonction de l'adsorbant et de la concentration.

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Méthodes manuelles passives

L'échantillonnage passif peut être réalisé avec des tubes Radiello®, dont les vitesses de prélèvement sont données pour le tri- et le perchloréthylène. Ces tubes radiaux sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri.

Les tubes Radiello® sont incompatibles avec le prélèvement de composés légers, par exemple le chlorure de vinyle, à cause de l'affinité de l'adsorbant spécifique des composés légers (Carbosieve SIII par exemple) avec la vapeur d'eau.

Une étude réalisée par le LCSQA (2006-2007) consistait à évaluer la faisabilité de la mesure de solvants chlorés par échantillonnage passif (dont le perchloroéthylène, le trichloroéthylène, le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène).

D'après cette étude, les campagnes de mesure par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello® sont susceptibles de donner des informations quantitatives sur les niveaux de concentration du perchloroéthylène et le trichloroéthylène, et des informations qualitatives sur le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène.

Solvants chlorés	Résultats quantitatifs	Résultats qualitatifs
Perchloroéthylène	Х	
Trichloroéthylène	X	
Chlorure de méthylène		Х
Méthylchloroforme		X
Chlorure d'éthylène		Х
Tétrachlorure de carbone	Pas d'information	
Chloroforme	Pas d'information	

Tableau 17 : Résultats obtenus sur les niveaux de concentration en solvants chlorés par échantillonnage passif utilisant des tubes Radiello®

Chloroforme

	Méthodes	Résolution temporelle	Limite de détection/ quantification	Commentaire
es	Tube actif	Quelques heures (de 10 à 200 mL.min¹)	Sub-ppt par ECD (aliquote de 1L) Sub-ppb par GC/MS (aliquote de 1L)	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés Volume recommandé pour tube Tenax : 5.6L pour le trichloroéthy- lène et 48L pour le perchloroé- thylène.
intégrées	Canister	Jusqu'à 24h	Sub-ppb par FID (aliquote de 500mL) LQ ~1µg.m ⁻¹ par GC-MS	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés
Mesures in	Tube passif radial	De 1 à 7 jours	Environ 0.05ppb pour un pré- lèvement d'une semaine (FID). LQ ~ 1µg.m-1 pour un prélève- ment d'une semaine (GC-MS).	Prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés Résultats quantitatifs pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène. Résultats qualitatifs pour le chlorure de méthylène, le méthylchloroforme et le chlorure d'éthylène

- 25 Benzène
- 29 Toluène
- 32 Éthylbenzène
- 35 Xylène

Benzène

- (31) WHO Air Quality Guidelines for Europe (2000)
- (32) Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013 (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014)
- (33) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Benzène (EPER – INERIS, JM. Brignon, Avril 2006)

Physico-chimie⁽³¹⁾⁽³³⁾

Le benzène (C₆H₆) est un liquide volatil, avec une odeur aromatique (seuil de détection olfactif entre 1.5 et 4.7 ppm).

En fonction de l'environnement, du climat et de la concentration d'autres polluants, sa durée de vie dans l'atmosphère varie de quelques heures à quelques jours. La réaction avec les radicaux d'hydroxyle est sa voie de dégradation la plus importante, mais il peut être aussi lessivé de l'air par la pluie (légèrement soluble dans l'eau).

Dans l'atmosphère, le benzène se retrouve sous forme gazeuse.

Valeurs de gestion dans l'air ambiant

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1^{er} décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

La valeur limite dans l'air ambiant et l'objectif qualité pour le benzène, définies dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Valeur limite* pour la protection de la santé humaine	Objectif qualité*
Air	2 μg.m ⁻³
* Moyenne, calculée sur une année civile	

Tableau 18 : Valeur limite du benzène dans l'air ambiant⁽³²⁾

Chaque valeur réglementaire dans l'air est associée à une référence temporelle. Il s'agit dans tous les cas de valeurs moyennes intégrées sur des périodes de référence pertinentes pour les effets considérés. Pour chaque valeur, l'expression du volume doit être ramenée aux conditions de température et de pression suivantes : 293 °K et 101,3 kPa.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques⁽⁶⁾⁽³¹⁾⁽³³⁾

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le benzène peut être émis naturellement dans l'atmosphère lors de feux de forêts ou d'activité volcanique.

Les concentrations moyennes en benzène dans l'air sont généralement autour de 1 µg.m⁻³ en zone rurale et de 5-20 µg.m⁻³ en zone urbaine.

En France, seules des mesures, effectuées en Alsace, ont relevées des concentrations moyennes en zone rurale de 0.5 à 1.2 µg.m⁻³ (CERTU en 2007). En zone urbaine, les concentrations mesurées sont comprise entre 0.6 et 4.8 µg.m⁻³. En zone industrielle, les concentrations mesurées sont comprises entre 0.2 et 5 µg.m⁻³.

Benzène

- (34) Stratégies de mesure des niveaux de concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes dans l'air ambiant autour d'installations classées. (M. Durif, rapport INERIS, 2010)
- (35) Rapports LCSQA sur la mesure du benzène (2007) www.lcsqa.org
- (36) FD X 43-070-5 : Qualité de l'air Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant Partie 5 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse. Décembre 2008

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	1 μg.m ⁻³

Tableau 19 : Concentrations ubiquitaires du benzène⁽³³⁾

Méthodes de mesure des concentrations(34)

Les mesures du benzène dans l'air peuvent être réalisées par des méthodes manuelles ou par des méthodes automatiques, donnant des mesures intégrées ou en temps réel.

Méthodes manuelles actives

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Pour la mesure des BTEX en général et du benzène en particulier, il est recommandé d'utiliser des adsorbants en noir de carbone graphitisé tels le Carbotrap, le Carbopack B, le Carbopack X (ce choix devra être déterminé en fonction des autres polluants à mesurer).

Les débits de prélèvement recommandés pour de tels tubes sont compris entre 10 et 200 mL.min⁻¹. La quantité de composés prélevés sur le tube dépend de la capacité de rétention de ce dernier. Ces tubes permettent de réaliser des prélèvements de quelques minutes à plusieurs heures, voire plusieurs jours selon l'adsorbant et le débit choisi.

L'incertitude associée au prélèvement par tube actif a fait l'objet de travaux au sein du LCSQA⁽³⁵⁾ et un fascicule de documentation AFNOR a été publié pour le benzène⁽³⁶⁾.

Composé	Niveau de concentration étudié (µg.m³)	Incertitude sur la concentration (%)
Benzène	~5	10
Toluène	~15	14
Ethylbenzène	~2.5	15
o xylène	~2	23
m+p-xylène	~8.5	28

Tableau 20: Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbopack X 450mg – 7 jours

Les prélèvements sur canisters s'effectuent sur plusieurs heures (4 à 24 heures par exemple). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL.min⁻¹. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme de composés chlorés.

Méthodes manuelles passives

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de tubes à diffusion, cartouches contenant un adsorbant. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes de plusieurs jours et intègre les variations de concentration. La durée d'exposition ainsi que les conditions de température ambiante sont prises en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché. Il existe deux types de tubes : les tubes à diffusion axiale et les tubes à diffusion radiale. Les adsorbants utilisés sont les mêmes que ceux présentés précédemment pour les tubes actifs.

Benzène

Les tubes radiaux sont des tubes Radiello®. Ils sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM). La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps diffusif cylindrique et l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre. Leur débit de prélèvement est plus élevé que celui des tubes axiaux.

Pour le benzène, la durée de prélèvement de benzène peut aller de 24 heures à 14 jours. La limite de détection pour le benzène, après 7 jours de prélèvement est de $0.05 \, \mu g.m^{-3}$.

Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer®. Ils présentent des débits de prélèvement cinquante fois plus faibles que les débits de prélèvement sur tube Radiello®. Le choix du type de tube se fera en fonction de la durée de prélèvement et de la concentration attendue.

La durée de prélèvement dépend de la concentration. Elle est en général de 7 à 15 jours pour les concentrations généralement rencontrées dans l'air ambiant.

Pour les TEX, à ce jour il n'existe pas de travaux permettant de déterminer l'incertitude associée à ce type de tubes pour la mesure et les durées de prélèvement adapté. La mesure du benzène étant souvent réalisée en même temps que les TEX, les critères de choix de tube et de durée de prélèvement seront souvent guidés par ceux imposés pour la mesure du benzène.

La récupération des BTEX adsorbés sur le tube se fait par thermodésorption, préférable à la désorption par solvant, moins sensible. L'étape de thermodésorption est suivie d'une étape de préconcentration sur un piège froid et analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection soit FID soit par spectrométrie de masse.

Méthodes automatiques

La mesure en temps réel des BTEX se fait par des chromatographes en phase gazeuse, de taille réduite, mesurant exclusivement le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les m, p et o-xylènes. Ils comprennent un dispositif d'aspiration et de préconcentration des COVs, suivis d'une colonne chromatographique et d'un ou deux systèmes de détection, par ionisation de flamme (FID) ou photo-ionisation (PID).

Pour le benzène, la mesure par analyseur automatique est reconnue comme une des méthodes de référence pour la surveillance de ce polluant dans l'air ambiant dans le cadre de la directive européenne 2008/50/CE (norme NF EN 14662-3, décembre 2005).

C'est une des méthodes de référence pour la surveillance du benzène. En raison de la durée de prélèvement et d'analyse, ces appareils donnent des mesures dites quart-horaires, c'est à dire espacées d'un quart d'heure. Ce type de mesure est idéal pour le suivi en continu des concentrations de BTEX.

Benzène

Méthodes		Normes	Résolution temporelle	Plage de concentrations
	Tube Actif	NF EN 14662-1 (ou NF EN 14662-2)	24 h et inférieure à 7 j (selon adsorbant choisi)	De 0,5 à 50 µg.m³
Mesures intégrées	Tube passif radial	NF EN 14662-4	7 j	De 2 à 10 μg.m ⁻³
	Tube passif axial	(ou NF EN 14662-5)	7 à 14 j	De 2 à 25 μg.m ⁻³
Mesures en temps réel	Chromato- graphe en phase gazeuse	NF EN 14662-3	Mesure quart horaire (15 min)	De 0,5 à 100 µg.m ⁻³

Toluène

(37) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Toluène (EPER – INERIS, JM. Brignon, Avril 2006).

(38) ATSDR – Toxicological profile for toluene – September 2000

Physico-chimie⁽³¹⁾⁽³⁷⁾

Le toluène (C_6H_5 - CH_3) est un liquide non corrosif et volatil avec une odeur aromatique (le seuil de détection olfactif varie considérablement, moyenne géométrique de 11 ppm).

A cause de sa haute volatilité et de sa faible solubilité dans l'eau, la plupart du toluène contenu dans les eaux se volatilise rapidement dans l'atmosphère. C'est l'hydrocarbure le plus abondant dans la troposphère. Sa réaction avec les radicaux hydroxyles est le mécanisme principal de sa destruction (durée de vie de plusieurs jours l'été à plusieurs mois l'hiver).

Dans l'atmosphère, le toluène se retrouve sous forme gazeuse.

Valeurs de gestion dans l'air ambiant

L'OMS recommande une valeur guide pour le toluène de 260 µg.m⁻³ en moyenne hebdomadaire.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (6)(31)(37)(38)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le toluène peut être émis naturellement dans l'atmosphère lors de feux de forêts, d'éruptions volcaniques et par émission de composés organiques volatils par la végétation.

Les concentrations moyennes en toluène dans l'air sont généralement inférieures à 5 μg.m⁻³ en zone rurale et comprise entre 5 et 150 μg.m⁻³ en zone urbaine.

Environnement	Niveau de concentration (µg.m ⁻³) - Médiane	
Bruit de fond	0,2	
Rural	1,3	
Urbain	10,8	
Proches sources	23,7	
Site trafic	2 à 3 fois la concentration en benzène : 7 à 12	

Tableau 21 : Concentrations en toluène relevées dans différents environnements⁽³⁸⁾

En France, les concentrations mesurées sont comprise entre 1.2 et 15 μ g.m⁻³ en zone urbaine. En zone industrielle, les concentrations mesurées sont comprises entre 0,5 et 7,1 μ g.m⁻³.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	0,2 μg.m ⁻³

Tableau 22: Concentrations ubiquitaires du toluène (37)

Toluène

Méthodes de mesure des concentrations(34)

Les mesures du toluène dans l'air peuvent être réalisées par des méthodes manuelles ou par des méthodes automatiques, donnant des mesures intégrées ou en temps réel.

Méthodes manuelles actives

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Pour la mesure des BTEX en général et du benzène en particulier, il est recommandé d'utiliser des adsorbants en noir de carbone graphitisé tels le Carbotrap, le Carbopack B, le Carbopack X (ce choix devra être déterminé en fonction des autres polluants à mesurer).

Les débits de prélèvement recommandés pour de tels tubes sont compris entre 10 et 200 mL.min⁻¹. La quantité de composés prélevés sur le tube dépend de la capacité de rétention de ce dernier. Ces tubes permettent de réaliser des prélèvements de quelques minutes à plusieurs heures, voire plusieurs jours selon l'adsorbant et le débit choisi.

L'incertitude associée au prélèvement par tube actif a fait l'objet de travaux au sein du LCSQA⁽³⁵⁾ .

Composé	Niveau de concentration étudié (µg.m³)	Incertitude sur la concentration (%)
Benzène	~5	10
Toluène	~15	14
Ethylbenzène	~2.5	15
o xylène	~2	23
m+p-xylène	~8.5	28

Tableau 23: Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbopack X 450mg – 7 jours

Méthodes manuelles passives

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de tubes à diffusion, cartouches contenant un adsorbant. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes de plusieurs jours et intègre les variations de concentration. La durée d'exposition ainsi que les conditions de température ambiante sont prises en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché. Il existe deux types de tubes : les tubes à diffusion axiale et les tubes à diffusion radiale. Les adsorbants utilisés sont les mêmes que ceux présentés précédemment pour les tubes actifs.

Les tubes radiaux sont des tubes Radiello[®]. Ils sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM). La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps diffusif cylindrique et l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre. Leur débit de prélèvement est plus élevé que celui des tubes axiaux.

Pour le benzène, la durée de prélèvement de benzène peut aller de 24 heures à 14 jours. La limite de détection pour le benzène, après 7 jours de prélèvement est de 0.05 µg.m⁻³.

Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer®. Ils présentent des débits de prélèvement cinquante fois plus faibles que les débits de prélèvement sur tube Radiello®. Le choix du type de tube se fera en fonction de la durée de prélèvement et de la concentration attendue.

Toluène

La durée de prélèvement dépend de la concentration. Elle est en général de 7 à 15 jours pour les concentrations généralement rencontrées dans l'air ambiant.

Pour les TEX, à ce jour il n'existe pas de travaux permettant de déterminer l'incertitude associée à ce type de tubes pour la mesure et les durées de prélèvement adapté. La mesure du benzène étant souvent réalisée en même temps que les TEX, les critères de choix de tube et de durée de prélèvement seront souvent quidés par ceux imposés pour la mesure du benzène.

La récupération des BTEX adsorbés sur le tube se fait par thermodésorption, préférable à la désorption par solvant, moins sensible. L'étape de thermodésorption est suivie d'une étape de préconcentration sur un piège froid et analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection soit FID soit par spectrométrie de masse.

Méthodes automatiques

La mesure en temps réel des BTEX se fait par des chromatographes en phase gazeuse, de taille réduite, mesurant exclusivement le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les m, p et o-xylènes. Ils comprennent un dispositif d'aspiration et de préconcentration des COVs, suivis d'une colonne chromatographique et d'un ou deux systèmes de détection, par ionisation de flamme (FID) ou photo-ionisation (PID).

Pour le benzène, la mesure par analyseur automatique est reconnue comme une des méthodes de référence pour la surveillance de ce polluant dans l'air ambiant dans le cadre de la directive européenne 2008/50/CE (norme NF EN 14662-3, décembre 2005).

C'est une des méthodes de référence pour la surveillance du benzène. En raison de la durée de prélèvement et d'analyse, ces appareils donnent des mesures dites quart-horaires, c'est à dire espacées d'un quart d'heure. Ce type de mesure est idéal pour le suivi en continu des concentrations de BTEX.

Méthodes		Normes	Résolution temporelle
	Tube Actif	NF EN 14662-1 (ou NF EN 14662-2)	24 h et inférieure à 7 j (selon adsorbant choisi)
Mesures intégrées	Tube passif radial	NF EN 14662-4 (ou NF EN 14662-5)	7 j
	Tube passif axial		7 à 14 j
Mesures en temps réel	Chromato- graphe en phase gazeuse	NF EN 14662-3	Mesure quart horaire (15 min)

Éthylbenzène

(39) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Ethylbenzène (EPER – INERIS, JM. Brignon, Avril 2006).

(40) INCHEM, 1996

Physico-chimie(39)

L'éthylbenzène (C_2H_5 - C_6H_5) est un liquide sans couleur qui sent comme l'essence (seuil olfactif 2 ppm). Il s'évapore à la température ambiante et les vapeurs sont plus lourdes que l'air. Il se dégrade par réaction photochimique dans l'atmosphère (demi-vie de 5,5 heures en été et de 24 heures en hiver).

Dans l'atmosphère, l'éthylbenzène se retrouve sous forme gazeuse.

Valeurs de gestion dans l'air ambiant

L'OMS recommande une valeur guide pour l'éthylbenzène de 22000 µg.m⁻³ en moyenne annuelle.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques (6)(39)(40)

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

L'éthylbenzène peut être émis naturellement dans l'atmosphère lors de feux de forêts. Les concentrations moyennes en éthylbenzène dans l'air sont généralement comprises entre 0.23 et 1.6 µg.m⁻³ en zone rurale et comprise entre 0.74 et 100 µg.m⁻³ en zone urbaine.

En France, les concentrations mesurées sont comprise entre 0.3 et $3.5 \,\mu g.m^{-3}$ en zone urbaine. En zone industrielle, les concentrations mesurées sont comprises entre 0.2 et $7.5 \,\mu g.m^{-3}$.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	< 2 μg.m ⁻³

Tableau 24 : Concentrations ubiquitaires de l'éthylbenzène⁽³⁹⁾

Méthodes de mesure des concentrations(34)

Les mesures du toluène dans l'air peuvent être réalisées par des méthodes manuelles ou par des méthodes automatiques, donnant des mesures intégrées ou en temps réel.

Méthodes manuelles actives

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Pour la mesure des BTEX en général et du benzène en particulier, il est recommandé d'utiliser des adsorbants en noir de carbone graphitisé tels le Carbotrap, le Carbopack B, le Carbopack X (ce choix devra être déterminé en fonction des autres polluants à mesurer).

Les débits de prélèvement recommandés pour de tels tubes sont compris entre 10 et 200 mL.min⁻¹. La quantité de composés prélevés sur le tube dépend de la capacité de rétention de ce dernier. Ces tubes permettent de réaliser des prélèvements de quelques minutes à plusieurs heures, voire plusieurs jours selon l'adsorbant et le débit choisi.

Éthylbenzène

L'incertitude associée au prélèvement par tube actif a fait l'objet de travaux au sein du LCSQA⁽³⁵⁾ .

Composé	Niveau de concentration étudié (µg.m³)	Incertitude sur la concentration (%)
Benzène	~5	10
Toluène	~15	14
Ethylbenzène	~2.5	15
o xylène	~2	23
m+p-xylène	~8.5	28

Tableau 25: Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbopack X 450mg – 7 jours

Méthodes manuelles passives

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de tubes à diffusion, cartouches contenant un adsorbant. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes de plusieurs jours et intègre les variations de concentration. La durée d'exposition ainsi que les conditions de température ambiante sont prises en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché. Il existe deux types de tubes : les tubes à diffusion axiale et les tubes à diffusion radiale. Les adsorbants utilisés sont les mêmes que ceux présentés précédemment pour les tubes actifs.

Les tubes radiaux sont des tubes Radiello[®]. Ils sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM). La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps diffusif cylindrique et l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre. Leur débit de prélèvement est plus élevé que celui des tubes axiaux.

Pour le benzène, la durée de prélèvement de benzène peut aller de 24 heures à 14 jours. La limite de détection pour le benzène, après 7 jours de prélèvement est de 0.05 µg.m⁻³.

Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer®. Ils présentent des débits de prélèvement cinquante fois plus faibles que les débits de prélèvement sur tube Radiello®. Le choix du type de tube se fera en fonction de la durée de prélèvement et de la concentration attendue.

La durée de prélèvement dépend de la concentration. Elle est en général de 7 à 15 jours pour les concentrations généralement rencontrées dans l'air ambiant.

Pour les TEX, à ce jour il n'existe pas de travaux permettant de déterminer l'incertitude associée à ce type de tubes pour la mesure et les durées de prélèvement adapté. La mesure du benzène étant souvent réalisée en même temps que les TEX, les critères de choix de tube et de durée de prélèvement seront souvent quidés par ceux imposés pour la mesure du benzène.

La récupération des BTEX adsorbés sur le tube se fait par thermodésorption, préférable à la désorption par solvant, moins sensible. L'étape de thermodésorption est suivie d'une étape de préconcentration sur un piège froid et analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection soit FID soit par spectrométrie de masse.

Éthylbenzène

Méthodes automatiques

La mesure en temps réel des BTEX se fait par des chromatographes en phase gazeuse, de taille réduite, mesurant exclusivement le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les m, p et o-xylènes. Ils comprennent un dispositif d'aspiration et de préconcentration des COVs, suivis d'une colonne chromatographique et d'un ou deux systèmes de détection, par ionisation de flamme (FID) ou photo-ionisation (PID).

Pour le benzène, la mesure par analyseur automatique est reconnue comme une des méthodes de référence pour la surveillance de ce polluant dans l'air ambiant dans le cadre de la directive européenne 2008/50/CE (norme NF EN 14662-3, décembre 2005). C'est une des méthodes de référence pour la surveillance du benzène.

En raison de la durée de prélèvement et d'analyse, ces appareils donnent des mesures dites quart-horaires, c'est à dire espacées d'un quart d'heure. Ce type de mesure est idéal pour le suivi en continu des concentrations de BTEX.

Méthodes		Normes	Résolution temporelle
Mesures intégrées	Tube Actif	NF EN 14662-1 (ou NF EN 14662-2)	24 h et inférieure à 7 j (selon adsorbant choisi)
	Tube passif radial	NF EN 14662-4 (ou NF EN 14662-5)	7 j
	Tube passif axial		7 à 14 j
Mesures en temps réel	Chromato- graphe en phase gazeuse	NF EN 14662-3	Mesure quart horaire (15 min)

Xylène

(41) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Xylène (EPER – INERIS, JM. Brignon, Avril 2006).

Physico-chimie(39)

Le xylène ($(CH_3)_2$ - C_6H_4), trois isomères méta, ortho et para) s'évapore et brûle facilement, il est peu soluble dans l'eau. Le seuil de détection olfactif est situé entre 0.08 et 3.7 ppm.

Le xylène peut être dégradé par photo oxydation dans l'atmosphère (demi-vie de 0.4 à 1 jour avec les radicaux hydroxyles, plus de 5000 jours avec l'ozone).

Dans l'atmosphère, le xylène se retrouve sous forme gazeuse.

Valeurs de gestion dans l'air ambiant

L'OMS recommande une valeur guide pour le xylène de 4800 µg.m⁻³ en moyenne journalière.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques⁽⁶⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Le xylène peut être émis naturellement dans l'atmosphère lors de feux de forêts. Les concentrations moyennes en xylène dans l'air sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Environnement	Niveau de concentration	Niveau de concentration (µg.m³)	
	o-Xylène	m,p-Xylène	
Rural	1	1	
Urbain	2,5 à 25,3	1,9 à 20	
Site trafic	33	69 à 291	

Tableau 26 : Concentrations en xylène relevées dans différents environnements (40)

En France, les concentrations mesurées en xylènes totaux sont comprise entre 1.4 et 17 μg.m⁻³ en zone urbaine. En zone industrielle, les concentrations mesurées sont comprises entre 0.2 et 26 μg.m⁻³.

Environnement	Niveau de concentration (µg.m ⁻³)	
	o-Xylène	m,p-Xylène
Urbain	0,4 à 1,2	1 à 3
Industriel	0,1 à 1,3	0,7 à 3,5

Tableau 27 : Concentrations en xylène relevées dans différents environnements en France⁽⁶⁾

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	< 2 μg.m ⁻³

Tableau 28 : Concentrations ubiquitaires du xylène⁽⁴¹⁾

Composés Organiques Volatils aromatiques

Xylène

Méthodes de mesure des concentrations(34)

Les mesures du xylène dans l'air peuvent être réalisées par des méthodes manuelles ou par des méthodes automatiques, donnant des mesures intégrées ou en temps réel.

Méthodes manuelles actives

Le prélèvement actif est réalisé par pompage de l'air à échantillonner, à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants. Pour la mesure des BTEX en général et du benzène en particulier, il est recommandé d'utiliser des adsorbants en noir de carbone graphitisé tels le Carbotrap, le Carbopack B, le Carbopack X (ce choix devra être déterminé en fonction des autres polluants à mesurer).

Les débits de prélèvement recommandés pour de tels tubes sont compris entre 10 et 200 mL.min⁻¹. La quantité de composés prélevés sur le tube dépend de la capacité de rétention de ce dernier. Ces tubes permettent de réaliser des prélèvements de quelques minutes à plusieurs heures, voire plusieurs jours selon l'adsorbant et le débit choisi.

L'incertitude associée au prélèvement par tube actif a fait l'objet de travaux au sein du LCSQA⁽³⁵⁾ .

Composé	Niveau de concentration étudié (µg.m³)	Incertitude sur la concentration (%)
Benzène	~5	10
Toluène	~15	14
Ethylbenzène	~2.5	15
o xylène	~2	23
m+p-xylène	~8.5	28

Tableau 29: Incertitude globale sur la mesure des concentrations en BTEX (%) – Carbopack X 450mg – 7 jours

Méthodes manuelles passives

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de tubes à diffusion, cartouches contenant un adsorbant. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes de plusieurs jours et intègre les variations de concentration. La durée d'exposition ainsi que les conditions de température ambiante sont prises en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché. Il existe deux types de tubes : les tubes à diffusion axiale et les tubes à diffusion radiale. Les adsorbants utilisés sont les mêmes que ceux présentés précédemment pour les tubes actifs.

Les tubes radiaux sont des tubes Radiello®. Ils sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM). La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps diffusif cylindrique et l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre. Leur débit de prélèvement est plus élevé que celui des tubes axiaux.

Pour le benzène, la durée de prélèvement de benzène peut aller de 24 heures à 14 jours. La limite de détection pour le benzène, après 7 jours de prélèvement est de $0,05 \, \mu g.m^{-3}$.

Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer[®]. Ils présentent des débits de prélèvement cinquante fois plus faibles que les débits de prélèvement sur tube Radiello[®]. Le choix du type de tube se fera en fonction de la durée de prélèvement et de la concentration attendue.

Composés Organiques Volatils aromatiques

Xylène

La durée de prélèvement dépend de la concentration. Elle est en général de 7 à 15 jours pour les concentrations généralement rencontrées dans l'air ambiant.

Pour les TEX, à ce jour il n'existe pas de travaux permettant de déterminer l'incertitude associée à ce type de tubes pour la mesure et les durées de prélèvement adapté. La mesure du benzène étant souvent réalisée en même temps que les TEX, les critères de choix de tube et de durée de prélèvement seront souvent guidés par ceux imposés pour la mesure du benzène.

La récupération des BTEX adsorbés sur le tube se fait par thermodésorption, préférable à la désorption par solvant, moins sensible. L'étape de thermodésorption est suivie d'une étape de préconcentration sur un piège froid et analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection soit FID soit par spectrométrie de masse.

Méthodes automatiques

La mesure en temps réel des BTEX se fait par des chromatographes en phase gazeuse, de taille réduite, mesurant exclusivement le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les m, p et o-xylènes. Ils comprennent un dispositif d'aspiration et de préconcentration des COVs, suivis d'une colonne chromatographique et d'un ou deux systèmes de détection, par ionisation de flamme (FID) ou photo-ionisation (PID).

Pour le benzène, la mesure par analyseur automatique est reconnue comme une des méthodes de référence pour la surveillance de ce polluant dans l'air ambiant dans le cadre de la directive européenne 2008/50/CE (norme NF EN 14662-3, décembre 2005). C'est une des méthodes de référence pour la surveillance du benzène.

En raison de la durée de prélèvement et d'analyse, ces appareils donnent des mesures dites quart-horaires, c'est à dire espacées d'un quart d'heure. Ce type de mesure est idéal pour le suivi en continu des concentrations de BTEX.

Synthèse

Méthodes		Normes	Résolution temporelle
	Tube Actif	NF EN 14662-1 (ou NF EN 14662-2)	24 h et inférieure à 7 j (selon adsorbant choisi)
Mesures intégrées	Tube passif radial	NF EN 14662-4	7 j
	Tube passif axial	(ou NF EN 14662-5)	7 à 14 j
Mesures en temps réel	Chromato- graphe en phase gazeuse	NF EN 14662-3	Mesure quart horaire (15 min)

39 dioxyde de soufre

SO₂

(42) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, SO₂ (INERIS, A. Pichard, Juillet 2005)

(43)Profile for Sulfur dioxide, ATSDR, Dec. 1998

Physico-chimie⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾

Le dioxyde de soufre (N°CAS 7446-09-5), SO_2 , est un gaz incolore qui dégage une odeur âcre (seuil de détection olfactif à 0,5 ppm). Il est très soluble dans l'eau et miscible dans la plupart des solvants organiques.

Dans l'air, le dioxyde de soufre se transforme en trioxyde de soufre, SO_3 , suite aux réactions photochimiques et chimiques. Le dioxyde de soufre est oxydé dans l'air, le jour, à une vitesse de 0,5 à 5% par heure. Sa demi-vie dans l'atmosphère est estimée à entre 3 et 5 heures. Le SO_2 se transforme, au contact de l'humidité de l'air en acide sulfurique et contribue ainsi directement au phénomène des pluies acides et de ce fait, à l'acidification des lacs, au dépérissement forestier et à la dégradation du patrimoine bâti (monuments, matériaux...).

Dans l'atmosphère, le SO₂ se retrouve essentiellement sous forme gazeuse.

Valeurs de gestion dans l'air ambiant

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1^{er} décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

Les normes de qualité de l'air (valeurs de gestion de la qualité de l'air en vigueur en France dans le cadre d'une surveillance nationale air ambiant), définies par le décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010 sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Type de valeur	Valeur en µg.m ⁻³	Période de référence
Objectif de qualité	50	En moyenne annuelle civile
Seuil de recommandation et d'information	300	En moyenne horaire
Seuil d'alerte	500	En moyenne horaire, sur trois heures consécutives
Valeurs limites pour la pro-	350	En moyenne horaire, à ne pas dépasser plus de 24h par année civile
tection de la santé humaine	125	En moyenne journalière, à ne pas dépasser plus de 3 jour par année civile
Niveau esitigue pour la pro-	20	En moyenne annuelle civile
Niveau critique pour la pro- tection de la végétation	20	En moyenne sur la période du 1er octobre au 31 mars

Tableau 30 : Valeurs réglementaires de concentration de dioxyde de soufre dans l'air ambiant⁽³²⁾

Chaque valeur réglementaire dans l'air est associée à une référence temporelle. Il s'agit dans tous les cas de valeurs moyennes intégrées sur des périodes de référence pertinentes pour les effets considérés. Pour chaque valeur, l'expression du volume doit être ramenée aux conditions de température et de pression suivantes : 293 °K et 101,3 kPa.

Selon certaines études, une proportion d'asthmatiques voient leur fonction pulmonaire s'altérer et de symptômes respiratoires apparaître après une exposition au SO_2 de seulement 10 minutes. De ce fait, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a défini des valeurs seuils pour une exposition au SO_2 de 10 minutes et 24 heures.

SO₂

(44)Inventaire des données de bruit de fond dans l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France (INERIS, L. DELERY, Avril 2009)

(45)WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide (OMS, 2005)

Concentration moyenne sur 24 heures	Concentration moyenne sur 10 minutes	
20 μg.m ⁻³	500 μg.m ⁻³	

Tableau 31 : Valeurs recommandées par l'OMS pour le dioxyde de soufre⁽⁴⁵⁾

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Même s'il est émis par des sources naturelles (les éruptions volcaniques et les feux de forêts), la présence du dioxyde de soufre dans l'environnement est majoritairement liée aux activités anthropiques.

En France, les concentrations moyennes annuelles les plus élevées en proximité industrielle sont relevées pour les sites de Lacq (Aquitaine), Gonfreville l'Orcher (ZI Le Havre) et Petit-Couronne (ZI Rouen) en Haute-Normandie. Le SO_2 est peu mesuré en zone rurale. Seules des mesures, effectuées en Ile-de-France, Alsace et Bretagne, sont relevées pour des concentrations moyennes comprises entre 2 et $5 \mu g.m^{-3}$.

Selon les bilans nationaux, en 2005-2006, la concentration de bruits de fond en dioxyde de soufre est de l'ordre de 4 μ g.m⁻³ en zone urbaine en France. En zone rurale, les concentrations de bruits de fond varient entre 2 μ g.m⁻³ (ATMO Alsace en 2006-2007) et 5 μ g.m⁻³ (AIRPARIF en 2004-2007).

D'après une étude financée par le MEEDDAT en 2005-2006, la concentration de bruits de fond en dioxyde de soufre est de l'ordre de 7 µg.m⁻³ en proximité industrielle en France.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	1 à 5 μg.m ⁻³

Tableau 32: Concentrations ubiquitaires du dioxyde de soufre⁽⁴²⁾

Méthodes de mesure des concentrations

Il existe plusieurs techniques de prélèvement et/ou de mesure du dioxyde de soufre : les méthodes manuelles ou les méthodes automatiques.

Méthodes		Commentaire	
Méthodes Prélèvement sur manuelles tube passif		Méthode simple d'utilisation.	
	Fluorescence UV	Méthode actuellement utilisée par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France. Méthode européenne de référence et normalisée (NF EN 14212).	
Méthodes automa- tiques	DOAS, FTIR, TDLAS	Méthodes optiques très sensibles permettant le suivi en temps réel des concentrations en ${\rm SO_2}$ sur un long trajet optique (200 à 600 mètres). Obtention de la concentration moyenne sur la longueur du faisceau.	
	DIAL	Méthode optique de télédétection permettant la mesure à distance de concentrations en SO_2 le long d'un trajet optique (définition minimale d'une dizaine de mètres et portée de 200 à 2500 mètres). Méthode intéressante pour le suivi de panache sur de gros émetteurs.	

SO₂

Méthodes manuelles passives

La cartouche est en polyéthylène microporeux imbibé de triéthanolamine (TEA) humide. Après diffusion au travers d'un corps poreux, le dioxyde de soufre est absorbé par la TEA sous forme d'ions sulfate. L'analyse se fait ensuite par chromatographie ionique.

Le débit de piégeage du SO_2 ne change pas avec la température dans l'intervalle 263-313 K (de -10 à 40 °C). Le débit de piégeage ne change pas également avec l'humidité dans l'intervalle 15-90% et avec la vitesse de l'air dans l'intervalle 0,1 et 10 m. s^{-1} .

Des expositions jusqu'à 15 jours sont permises, mais une durée d'échantillonnage supérieure à 7 jours est déconseillée si l'humidité moyenne de l'air est supérieure à 70% durant toute la durée de l'échantillonnage.

L'échantillonnage de SO_2 est linéaire entre 10.000 et 5.000.000 ppb·min. La limite de détection pour une exposition de 7 jours est de 1 ppb. L'incertitude est de 9,2% pour SO_2 . La limite de quantification pour une exposition de 7 jours estimée à 0,1 μ g.m⁻³.

Méthodes automatiques

Fluorescence UV

Le principe de la mesure repose sur la propriété de fluorescence dans l'ultraviolet de la molécule de SO₂. Celle-ci, préalablement excitée par un rayonnement UV, réémet, lors d'un mécanisme secondaire, une radiation caractéristique en revenant à son état initial. Dans les analyseurs commercialisés, l'échantillon d'air est aspiré dans une chambre de réaction, dans laquelle il est irradié par un rayonnement ultraviolet dont la longueur d'onde est comprise entre 210 et 230 nm.

La lumière UV de fluorescence, qui est dans la gamme de longueurs d'onde de 240 à 420 nm, est filtrée puis convertie en un signal électrique par un tube photomultiplicateur. Pour les teneurs en SO_2 observées dans l'air ambiant, l'intensité de la radiation de fluorescence est proportionnelle à la concentration en SO_2 .

Avant l'arrivée de l'air dans la chambre de réaction, plusieurs pièges sélectifs éliminent les gaz interférents, hydrocarbures aromatiques et H₂S notamment, sans présenter aucune rétention pour SO₂. Ceci nécessite de prendre des précautions concernant la ligne d'échantillonnage et le filtre de rétention des particules qui doivent être chimiquement inertes vis-à-vis des constituants de l'air (l'utilisation de matériaux en PTFE est en général recommandée).

La fluorescence ultraviolette est la méthode normalisée (NF EN 14212) actuellement utilisée par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France.

Méthodes optiques (DOAS, FTIR, TDLAS ET DIAL)

L'avantage de ces méthodes est de fournir des données en temps réel et en continu sur de longues périodes. Les pas de mesures sont en effet relativement courts (quelques minutes pour les DOAS et FTIR, quelques secondes pour les TDLAS).

La faible maintenance en opération et les coûts de fonctionnement faibles autorisent l'utilisation de ces techniques sur des périodes importantes, ce qui renforce la représentativité temporelle des campagnes de mesure. Les problèmes rencontrés sont ceux classiques en optique : alignement des faisceaux, stabilité du récepteur, ajustement du trajet optique à la nature et à la concentration des espèces à mesurer.

SO₂

Chacune de ces techniques est applicable à une liste spécifique de polluants. Ces méthodes sont toutes les deux utilisables pour la mesure de ${\rm SO_2}$.

Synthèse

Méthodes		Normes	Résolution temporelle	Limite de détection / quantifications	
Mesures Tube de diffu- intégrées sion (passif)		-	7 jours	2,66 µg.m ⁻³ (soit 1 ppb) LQ ~ 0.1 µg.m ⁻³	
Fluorescence UV		NF EN 14212	15 minutes	2,66 µg.m ⁻³ (soit 1 ppb)	
Mesures en temps réel	Mesures op- tiques : DOAS, FTIR, TDLAS	Projet de norme CEN pour le DOAS (CEN/ TC 264/GT 18) Norme allemande pour le DOAS (VDI	De l'ordre de la minute	2,66 µg.m ⁻³ (soit 1 ppb)	
	Mesures par télédétection DIAL	Norme allemande (VDI 4210)	De l'ordre de la minute	De 5 à 10 µg.m³	

- 45 Mercure
- 51 Arsenic
- 56 Cadmium
- 61 Plomb
- 66 Nickel

Mercure

- (46) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Mercure et ses dérivés (INERIS, A. Pichard, Novembre 2006)
- (47)Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Mercure et principaux composés (INERIS, J-M. Brignon, Juin 2008)
- (48)Toxicological Profile for Mercury, ATSDR, Mars 1999
- (49) http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip. php?article75, site internet visitée le 23.04.2015
- (50)OMS, Air Quality Guideline, 2nd édition, 2000

Physico-chimie⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾

Le mercure (N°CAS 7439-97-6), Hg, est le seul métal liquide à température ordinaire. Cet élément se présente généralement sous forme d'un liquide blanc argenté, brillant et très dense. Le mercure est quasiment insoluble dans l'eau. À température ambiante, une partie du mercure métallique s'évapore et forme des vapeurs de mercure. Les vapeurs de mercure sont incolores et sans odeur.

Le mercure métallique (Hg⁰) est volatil à température ambiante en une certaine proportion. La toxicité du mercure métallique dépend de sa forme physique ; il est toxique par inhalation de ses vapeurs et présente peu de danger par contact avec sa forme liquide sauf en cas de présence de lésions cutanées.

Le temps de séjour du mercure élémentaire dans l'atmosphère a été évalué de 6 jours à 2 ans. Le mercure métallique n'est pas oxydé à l'air sec. Cependant, en présence d'humidité, le mercure subit une oxydation. L'oxydation du mercure élémentaire Hg⁰ en Hg²⁺, la forme ionique, se produit dans les précipitations, puis Hg²⁺, sous forme aqueuse ou adsorbée sur des particules, se dépose dans l'environnement terrestre et aquatique. Le mercure est un polluant « global » : il se retrouve à toutes latitudes aussi bien au sein des écosystèmes terrestres que marins, dans la végétation, les sols, les zones humides, les neiges ou encore les océans.

Le cycle du mercure dans le milieu naturel est complexe. Il fait intervenir d'une part, de nombreuses espèces chimiques aussi bien inorganiques qu'organiques, et d'autre part, des équilibres gouvernés par de nombreuses variables, acidité, état redox, température, luminosité, concentration relative des espèces dissoutes, activité bactérienne. Plusieurs espèces chimiques du mercure coexistent dans l'environnement (spéciation) : l'espèce élémentaire gazeuse (Hg⁰), une variété d'espèces divalentes inorganiques (Hg²⁺), des espèces organo-mercurielles dont le méthylmercure (CH₃Hg⁺), extrêmement toxique.

Le mercure élémentaire et ses composés organiques sont volatils. Les composés inorganiques le sont très peu. Dans l'atmosphère, le mercure peut ainsi se retrouver sous formes gazeux et/ou particulaires.

Valeurs de gestion

Concentrations dans l'air ambiant

L'OMS propose une valeur recommandée de 1 µg.m⁻³ pour le mercure inorganique en moyenne annuelle pour une exposition par inhalation .

Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage). L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour le mercure.

Teneur maximale

0.1 mg.kg⁻¹ pour 12% d'humidité

Tableau 33 : Valeur réglementaire fixée pour le mercure⁽³²⁾

Mercure

(51) Rapport métaux – Mercure (LCSQA, F. MARLIERE, Déc. 2002)

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Concentrations dans l'air ambiant⁽⁶⁾⁽⁵¹⁾

Le mercure élémentaire gazeux (Hg⁰) est émis dans l'atmosphère par des sources naturelles (émissions atmosphériques des volcans, sols, conduits volcaniques sous-marins, zones géologiques riches en mercure, dégazage des eaux de surface, plantes, feux de forêt...) et par des sources anthropiques.

En France, les concentrations moyennes annuelles les plus élevées sont relevées en proximité industrielle. Les concentrations moyennes annuelles en zone rurale sont les plus faibles. Selon l'OMS, les niveaux atmosphériques du mercure sont de l'ordre 2–4 ng.m⁻³ sur site non influencé par l'industrie et d'environ 10 ng.m⁻³ sur site urbain.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	1 à 4 ng.m ⁻³

Tableau 34: Concentrations ubiquitaires du mercure total⁽⁴⁶⁾

En proximité industrielle, les niveaux de concentrations peuvent être parfois élevés en France : de l'ordre du µg.m⁻³ ponctuellement et de quelques centaines de ng.m⁻³ en moyenne.

D'après les campagnes de mesure réalisées par le LCSQA entre 2000 et 2003, les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 1 et 4 ng.m⁻³.

Typologie de site	Nbr. d'études	Moyenne	Maximum
Rural - Site de fond	5	1,01 - 2,1	1,8 - 3,7
Rural - Proximité UIOM et industrie chimique	5	2,2 - 3,4	9,2 - 35,9
Urbain - Site de fond	3	1,6 - 4,1	9,4 - 198,9
Urbain - Proximité UIOM et/ou cimenterie	4	1,9 - 2,1	6,3 - 242,6
Industriel - Chlore	2	8,6 - 53,4	95,8 - 1036
Industriel - Autres (Métallurgie, UIOM, Piles)	8	1,2 - 4,4	2,34 - 1066
Cabinet dentaire (Usage Hg interdit depuis)	1	266	1850

Tableau 35: Niveaux de concentrations en ng.m⁻³ de mercure dans l'air ambiant relevés dans différents environnements dans le cadre des travaux du LCSQA (analyseur Tekran 2537A - 28 campagnes entre 2000 et 2003)

Les niveaux plus élevés (10–15 µg.m⁻³) sont détectés à proximité de sources d'émissions comme des carrières d'exploitation de mercure, des raffineries ou des champs agricoles traités par des fongicides au mercure (48).

Selon l'OMS, les niveaux ambiants du mercure sont de l'ordre de 5-10 ng.m⁻³. L'exposition à ce niveau de concentration ne présenterait pas d'effet direct sur la

Mercure

(52) Niveaux des dépôts atmosphériques totaux métaux et PCDD/F mesurés autour d'ICPE en France (de 1991 à 2012) – Rapport INERIS, décembre 2012

santé. Par ailleurs, le Hg⁰ n'est ni mutagène ni cancérigène et le niveau de méthyl-mercure ambiant est inférieur de 2 à 3 ordres de grandeur à l'apport alimentaire et peut dont être considéré comme insignifiant.

Dépôts atmosphériques

Les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 0.11 et $0.13~\mu g.m^2.j^1$. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.

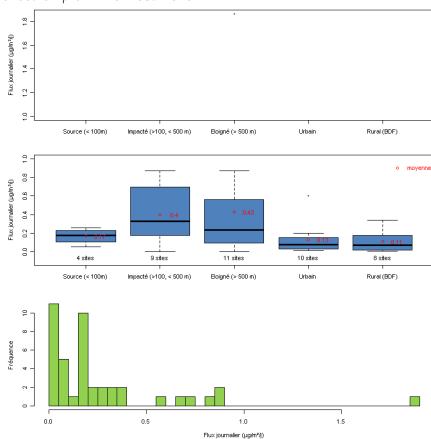


Figure 1 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le mercure établis par l'INERIS (2012)⁽⁵²⁾

Glossaire figure 1

Source ⇒	La jauge est située en proximité directe de l'UIOM (r < 100 m)
Impacté ⇒	La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (100 m < r < 500 m)
Éloigné ⇒	La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m < r < 1 000 m)
Urbain ⇒	Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM
Rural ⇒	Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle
Sites ⇒	Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) fixe une valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de mercure inorganique. A ce titre, cette valeur peut être utilisée.

Mercure

- (53)Campagne tripartite de mesures du mercure dans l'air ambiant autour du site Arkema de Jarrie (INERIS, M. DURIF, Mars 2010)
- (54) Norme NF EN 15853 Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination des dépôts de mercure, Juillet 2010
- (55)Norme NF EN 15852 Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination du mercure gazeux total, Juillet 2010
- (56)Euro Chlor Determination of Mercury in Gasses Analytical 6 3rd Edition - June 2008
- (57)Notamment variabilité des blancs de tube inhérent à un même lot ou des lots différents, qualité des réactifs analytiques...)

Valeur réglementaire

1 μg.m⁻².j⁻¹ (en moyenne annuelle)

Tableau 36 : Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques de mercure inorganique

Méthodes de mesure(53)(54)(55)

Il existe plusieurs techniques de prélèvement et/ou de mesure du mercure : des méthodes manuelles et des méthodes automatiques. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives

Avec tube d'hopcalite ou hydrar

Cette méthode intégrative, dérivée de la méthode de référence en hygiène professionnelle, consiste à prélever un volume d'air au travers d'un tube d'Hopcalite (Dräeger/charge 200 mg). L'échantillon d'air est collecté à l'aide d'une pompe qui permet d'avoir un débit de ~0.3 L.min⁻¹, réqulé en fonction de la perte de charge.

Le dosage du mercure piégé est réalisé en différé en laboratoire par fluorescence atomique. La limite de quantification de cette méthode est de ~5 ng.m⁻³ (15 jours à ~0.3 L.min⁻¹). Cette méthode a été adaptée par Eurochlor⁽⁵⁶⁾ et améliorée par certains chloriers pour mesurer les concentrations dans l'air ambiant dans la gamme des ng/m³. La durée de prélèvement est alors de une à deux semaines et nécessite alors une bonne maîtrise du débit de prélèvement et de l'analyse des tubes au laboratoire⁽⁵⁷⁾. Les seuils de détection sont assez disparates (quelques ng/m³ à plusieurs centaines de ng/m³).

La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre (Hg°).

Méthodes automatiques(55)

Les méthodes automatiques sont les méthodes de référence pour les mesures de mercure en air ambiant, selon la norme NF EN 15852.

Amalgamation de mercure sur l'or

Le mercure est collecté sur un piège constitué d'un fritté d'or pur. Il est ensuite désorbé thermiquement et acheminé par un flux d'argon haute pureté vers la cellule de détection de fluorescence atomique ou d'adsorption atomique de vapeur froide. Deux pièges sont montés en parallèle et sont ainsi alternativement en phase de collecte ou d'analyse, la mesure est donc ininterrompue.

L'étalonnage peut être réalisé de manière automatique via une source à perméation interne ou par injection manuelle grâce au port d'injection. Il est réalisé pour chaque piège et sa périodicité peut être programmée.

La durée d'échantillonnage ne doit pas être trop longue au risque de détériorer les pièges en or. La résolution temporelle de cette méthode est au minimum de 5 minutes. La limite de détection de cette méthode est de > 0.1 ng.m⁻³. La gamme de mesures est comprise entre 0.2 et 2 000 ng.m⁻³.

Les halogènes tels que le chlore ou le brome peuvent réduire l'efficacité de piégeage du mercure sur l'or. Les concentrations observées dans l'air ambiant ne sont pas supposées engendrer d'interférence.

Mercure

- (58) Norme NF X 43-901 : Biosurveillance de l'air Biosurveillance active de la qualité de l'air à l'aide de ray-grass : des cultures à la préparation des échantillons
- (59)Norme NF X 43-902 : Biosurveillance de l'air Biosurveillance passive de la qualité de l'air à l'aide de mousses autochtones : de la récolte à la préparation des échantillons
- (60) Norme NF X 43-904 : Biosurveillance de l'air Biosurveillance passive de la qualité de l'air à l'aide de lichens autochtones : de la récolte à la préparation des échantillons

La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux total qui comprend le mercure gazeux libre (Hg°) et le mercure gazeux réactif, c'est-à-dire les espèces organiques et/ou hydrosolubles qui ont une pression de vapeur suffisamment élevée pour exister en phase gazeuse (Directive 2004/107/CE).

Absorption atomique à effet zeeman

Cette technique de mesure optique ne nécessite pas d'étape de pré-concentration de l'échantillon prélevé. La mesure du mercure s'effectue dans une cellule à long trajet optique balayée par l'air échantillonné. L'analyseur effectue un contrôle de zéro automatique selon une périodicité programmable. Le contrôle périodique d'étalonnage est effectué à l'aide d'une cellule interne contenant une quantité de mercure connue, qui se positionne sur le trajet optique de la cellule de mesure. La résolution temporelle de cette méthode en temps réel est de quelques secondes. La limite de détection est de < 2 ng/m³.

La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre (Hg°).

Mesures des dépôts atmosphériques

Jauges/collecteurs de dépôts(54)

Les jauges/collecteurs permettent de récupérer les dépôts secs et humides de mercure (jauges de types 'Bergerhoff').

L'échantillonnage s'effectue à l'aide de jauges/collecteurs de dépôt, suivant la norme NF EN 15853. Les jauges/collecteurs sont exposées pendant 1 à 4 semaines, de manière à couvrir les 120 jours de l'année (recommandation de la directive fille 2004/107/CE). Le dosage du mercure piégé est réalisé en laboratoire par fluorescence atomique. Le flux de dépôts atmosphériques est exprimé en ng.m⁻² par jour.

L'étendue de mesure du mercure dans les dépôts est comprise entre 1 et 100 ng.m² par jour. La limite de quantification de cette méthode est inférieure à 0,1 ng.m² par jour. La forme de mercure quantifiée est le mercure sous forme hydrosoluble (précipitation) ou adsorbée sur des particules.

Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass⁽⁵⁸⁾

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en mercure est dosée dans les tissus, exprimée en µg.g-1 de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses (59)(60)

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour

Mercure

les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en mercure est dosée dans leurs tissus, exprimée en µg.g-¹ de matière sèche.

Synthèse

Méthodes		Normes	Résolution temporelle	Limite de détection / quantification	Forme du mercure quantifiée
Mesures	Jauges / collecteurs de dépôts	EN 15853 (2010)	1 à 4 semaines	0.14 ng.m ⁻² .j ⁻¹ LQ < 0.1 ng.m ⁻² .j ⁻¹	hydrosoluble ou adsorbée sur des particules
intégrées	Tubes d'Hopcalite	-	15 jours	> 5 ng.m ⁻³	gazeux libre (Hg°)
Mesures en temps réel	Amalgame sur un piège en or	EN 15852 (2010)	5 minutes	> 0,1 ng.m ⁻³	gazeux libre (Hg°) et organique (ex. méthylmercure).
	Spectrométrie d'absorption atomique à effet Zeeman	EN 15852 (2010)	quelques secondes	< 2 ng.m ⁻³	Mercure gazeux libre (Hg°).
Biosur-	Biosurveillance active par Ray- grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à l'année		
veillance	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904	De l'ordre du mois à l'année		

Arsenic

- (61)Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Arsenic (INERIS, J-M. Brignon, Février 2008) (http://rsde.ineris.fr)
- (62) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Arsenic (INERIS, M. Bisson, Avril 2010)
- (63) Toxicological Profile for arsenic, ATSDR, August 2007
- (64) Décret n° 2010-1250 du 21/10/10 relatif à la qualité de l'air
- (65)WHO Air quality guidelines for Europe (OMS, 2000)

Physico-chimie⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾⁽⁶³⁾

L'arsenic (N°CAS 7440-38-2), As, est un élément chimique métalloïde. Cet élément se présente généralement sous forme de cristaux gris, brillants, d'aspect métallique et existe sous deux autres formes allotropiques : l'arsenic jaune et l'arsenic noir. Il est insoluble dans l'eau et ne dégage pas d'odeur.

Dans l'air, l'arsenic existe principalement sous la forme de particules. Il est présent sous forme de trioxyde d'arsenic et d'arsines (formes organiques volatiles). La photolyse n'est pas un processus important pour les composés de l'arsenic.

De part sa nature, l'arsenic est persistent dans l'environnement. La toxicité de l'arsenic dépend de sa nature chimique : l'arsenic inorganique est plus toxique que l'arsenic sous forme organique.

Dans l'atmosphère, l'arsenic se retrouve sous forme particulaire et peut être transporté pour se déposer à de longues distances.

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

Concentrations dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particulaires. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des métaux, arsenic, cadmium et nickel venant s'ajouter à celle du plomb dans les particules PM10 en suspension dans l'air ambiant.

Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente. La valeur cible dans l'air ambiant pour l'arsenic à compter du 31 décembre 2012, définie dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, est présentée dans le tableau ci-dessous).

Valeur cible *

6 ng.m⁻³

* Moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction PM_{10} . Le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes.

Tableau 37 : Valeur cible de l'arsenic dans l'air ambiant(64)(32)

Chaque valeur réglementaire dans l'air est associée à une référence temporelle. Il s'agit dans tous les cas de valeurs moyennes intégrées sur des périodes de référence pertinentes pour les effets considérés. Pour chaque valeur, l'expression du volume doit être ramenée aux conditions ambiantes.

Dans l'air, aucune valeur n'a été déterminée par l'OMS⁽⁶⁵⁾. L'OMS précise cependant que la concentration de 6.6 ng.m⁻³ entraînerait pour une exposition durant la vie entière un excès de risque de 0,01‰.

Arsenic

Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage).

L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour l'arsenic.

Teneur maximale 2 mg.kg⁻¹ pour 12% d'humidité

Tableau 38 : Valeur réglementaire fixée pour l'arsenic⁽³²⁾

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Concentrations dans l'air ambiant⁽⁶⁾

L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches. En effet, elles renferment, sous forme de minerais, plus de 99% de l'arsenic présent dans la croûte terrestre (principalement de arsénopyrite FeSAs). Les sources naturelles d'émission d'arsenic dans l'atmosphère sont l'activité volcanique et les feux de forêts.

En France, seules des mesures, effectuées en Franche-Comté et dans le Doubs, sont relevées pour des concentrations moyennes en zone rurale comprises entre 0.6 (Gaudry en 2008) et 0.8 ng.m⁻³ (CERTU en 2007). En zone urbaine, on retrouve des valeurs typiques de 20 à 30 ng.m⁻³.

Les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de ng.m⁻³ dans certaines villes et plus de 1 µg.m⁻³ à proximité d'une source anthropique comme les fonderies de métaux non ferreux et certaines centrales électriques, en fonction de la teneur en arsenic dans le charbon qui est brûlé.

Par exemple, à Prague, les concentrations d'arsenic mesurées dans l'air dans le passé ont été trouvées à environ 450 ng.m⁻³ en hiver et 70 ng.m⁻³ en été.

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	< 4 ng.m ⁻³

Tableau 39: Concentrations ubiquitaires de l'arsenic⁽⁶²⁾

Dépôts atmosphériques

Les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 0,98 et 1,3 µg.m².j¹¹. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.

Arsenic

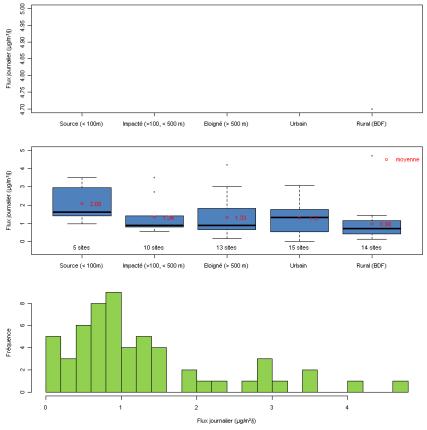


Figure 2 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour l'arsenic établis par l'INERIS (2012)⁽⁵²⁾

Glossaire figure 2

Source ⇒ La jauge est située en proximité directe de l'UIOM (r < 100 m)

Impacté ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents

de dispersion (100 m < r < 500 m)

Éloigné ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents

de dispersion (500 m < r < 1 000 m)

Urbain ⇒ Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural ⇒ Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Sites

⇒ Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées

sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) fixe une valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques d'arsenic. A ce titre, cette valeur peut être utilisée.

Valeur réglementaire 4 μg.m⁻².j⁻¹ (en moyenne annuelle)

Tableau 40 : Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques d'arsenic

Arsenic

- (66) Norme NF EN 14902 : Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de matière particulaire en suspension, Déc. 2005
- (67) Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant 2/2 Guide Technique et Méthodologique de l'Analyse de l'Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb dans l'Air Ambiant (LCSOA, L. ALLEMAN, Nov. 2007)
- (68) Norme NF EN 15841 : Qualité de l'air ambiant Méthode normalisée pour la détermination des dépôts d'arsenic, de cadmium, de nickel et de plomb, Janv. 2010

Méthodes de mesure

Les mesures d'arsenic dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives

Préleveurs de la fraction PM₁₀ ⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾

Les prélèvements d'arsenic doivent être réalisés suivant les prescriptions de la norme NF EN 12341 «Détermination de la fraction PM_{10} de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage» et de la norme NF EN 14902, dans la plage de concentration comprise entre 0,5 et 350 ng.m⁻³.

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement d'air de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM10. La norme NF EN 12341 définit ces systèmes de référence et les critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Le LCSQA recommande l'utilisation d'un préleveur bas débit (LVS : Low Volume Sampler) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voir plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (Ø47 mm).

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur à gros volume (HVS : High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre.

Le LCSQA recommande l'utilisation de deux types de filtres :

- □ les filtres en Téflon PTFE, Ø47 mm, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés pour des prélèvements journaliers qui engendrent une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- les filtres en fibre de quartz, Ø47 mm occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles pour des prélèvements hebdomadaires ou plus. Les filtres 100% quartz (pas de liant) sont privilégiés car présentent des valeurs de blanc plus faibles.

L'arsenic présent dans les particules atmosphériques est recueilli sur un filtre de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur par micro-ondes (système clos). L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements.

Mesures des dépôts atmosphériques

Jauges/collecteurs de dépôts(68)

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux d'arsenic doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 dans la plage de concentration comprise entre 0.05 et 2 µg.m² par jour avec des jauges/collecteurs de dépôts humides (pour recueillir uniquement les particules humides sédimentables) ou des jauges/collecteurs de dépôts totaux (pour recueillir toutes les particules sèches et humides sédimentables).

Arsenic

Toutes les pièces de la jauge/collecteur en contact avec l'échantillon doivent être inertes vis-à-vis de l'arsenic donc de préférence en polyéthylène haute densité ou avec un revêtement en Téflon.

Après collecte, l'échantillon est transmis au laboratoire d'analyse dans la bouteille de collecte ou dans le récipient de collecte. L'arsenic est solubilisé par des techniques de digestion et analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à de faibles niveaux de dépôts.

Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass⁽⁵⁸⁾

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en arsenic est dosée dans les tissus, exprimée en µq.q-1 de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses (59)(60)

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en arsenic est dosée dans leurs tissus, exprimée en µg.q-1 de matière sèche.

Synthèse

Méthodes		Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection / quantification
Mesures intégrées	Air ambiant Préleveur de la fraction PM10	NF EN 12341	24 h en général	NF EN 14902	GFAAS ou ICP-MS	0,2 à 0,5 ng.m ⁻³
	Dépôt atmos- phérique Jauge / Collecteur de dépôts	NF EN 15841	Le mois ± 3 jours (X43-014)	NF EN 15841	ICP-MS GFAAS	0,4 à 1,1 ng.m².j ⁻¹ * 0,17 μg.m².j ⁻¹
Biosur- veillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	

* pour l'échantillonnage de dépôts totaux et de dépôts humide

Cadmium

- (69)Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Cadmium et ses dérivés (INERIS, J-M. Brignon, Mai 2005) (http://rsde.ineris.fr)
- (70) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cadmium et ses dérivés (INERIS, A. PICHARD, Février 2005)
- (71)Toxicological Profile for cadmium, ATSDR, August 2007

Physico-chimie⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾

Le cadmium (N°CAS 7440-43-9), Cd, est un métal blanc argenté brillant qui se ternit. Le cadmium ne dégage pas d'odeur. La solubilité du cadmium dans l'eau dépend dans une large mesure de l'acidité de ce milieu.

Le cadmium et ses composés ne sont pas ou très peu volatils. Dans l'environnement, le cadmium n'est quasi jamais trouvé à l'état métallique élémentaire. Dans l'air, le cadmium est présent essentiellement dans la phase particulaire. Il s'oxyde rapidement dans sa principale forme : l'oxyde de cadmium CdO (les autres formes étant des sels de cadmium). Le temps de séjour du cadmium dans l'atmosphère est relativement court (de quelques jours à quelques semaines) mais suffisant pour permettre de longs trajets dans l'atmosphère. De part sa nature, le cadmium est persistant dans l'environnement.

Le cadmium se retrouve essentiellement dans l'atmosphère sous forme particulaire. Il peut être transporté pour se déposer à de longues distances dans l'atmosphère.

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

Concentrations dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particulaires. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des métaux, arsenic, cadmium et nickel venant s'ajouter à celle du plomb dans les particules PM_{10} en suspension dans l'air ambiant.

Cette mesure doit être réalisée suivant les méthodes de référence NF EN 14902 et NF EN 12341 (ou suivant une méthode démontrée équivalente). La valeur cible dans l'air ambiant pour le cadmium à compter du 31 décembre 2012, définie dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, est présentée dans le tableau ci-dessous) :

Valeur cible *

5 ng.m⁻³

* Moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction PM₁₀. Le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes.

Tableau 41: Valeur cible du cadmium dans l'air ambiant(64)(32)

L'OMS recommande une valeur guide de 5 ng.m⁻³ en cadmium inorganique pour une exposition chronique par inhalation⁽⁶⁵⁾.

Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage).

Cadmium

L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour le cadmium.

Teneur maximale 1 mg.kg⁻¹ pour 12% d'humidité

Tableau 42 : Valeur réglementaire fixée pour le cadmium⁽³²⁾

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Concentrations dans l'air ambiant⁽⁶⁾

Le cadmium est un élément assez rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol (érosion éolienne) et par les éruptions volcaniques.

Les niveaux de concentrations en cadmium dans l'air ambiant sont généralement compris entre 0,1 et 0,5 ng.m⁻³ en zone rurale, entre 1 et 10 ng.m⁻³ en zone urbaine, et entre 1 et 20 ng.m⁻³ en zone industrielle. Les niveaux de concentration en cadmium peuvent atteindre les 100 ng.m⁻³ à proximité d'une source de cadmium.

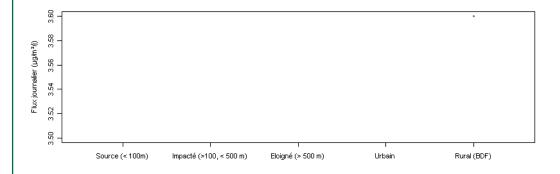
En France, les niveaux de concentrations ubiquitaires en cadmium dans l'air ambiant sont au maximum de 0,3 ng.m⁻³ en zone rurale, de 1,5 ng.m⁻³ en zone urbaine et 2 ng.m⁻³ en zone industrielle.

Milieu	Concentration ubiquitaire		
Air	de 1 à 5 ng.m ⁻³		

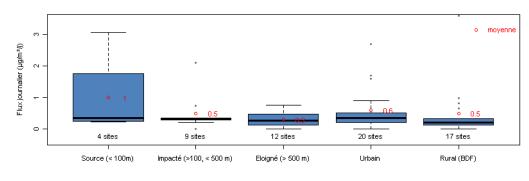
Tableau 43: Concentrations ubiquitaires du cadmium⁽⁶²⁾

Dépôts atmosphériques

Les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 0.5 et 0.6 µg.m⁻².j⁻¹. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.



Cadmium



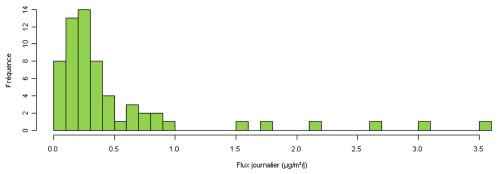


Figure 3 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le cadmium établis par l'INERIS (2012)⁽⁵²⁾

Glossaire figure 3

Source ⇒ La jauge est située en proximité directe de l'UIOM (r < 100 m)

Impacté ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents

de dispersion (100 m < r < 500 m)

Éloigné ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents

de dispersion (500 m < r < 1 000 m)

Urbain ⇒ Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural ⇒ Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Sites

Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) et suisse (Opair) fixent une même valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de cadmium. À ce titre, cette valeur peut être utilisée.



Tableau 44 : Valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de cadmium fixée par la réglementation allemande et suisse

Méthodes de mesure

Les mesures du cadmium dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Cadmium

Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives

Préleveurs de la fraction PM₁₀ ⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾

Les prélèvements de cadmium doivent être réalisés suivant les prescriptions de la norme NF EN 12341 « Détermination de la fraction PM_{10} de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage » et de la norme NF EN 14902, dans la plage de concentration comprise entre 0.1 et 50 ng.m^3 .

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement d'air de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM_{10} . La norme NF EN 12341 définit ces systèmes de référence et les critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Le LCSQA recommande l'utilisation d'un préleveur bas débit (LVS : Low Volume Sampler) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voir plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (\emptyset 47 mm).

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur à gros volume (HVS : High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre.

Le LCSQA recommande l'utilisation de deux types de filtres :

- □ les filtres en Téflon PTFE, Ø47 mm, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés pour des prélèvements journaliers qui engendrent une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- □ les filtres en fibre de quartz, Ø47 mm occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles pour des prélèvements hebdomadaires ou plus. Les filtres 100% quartz (pas de liant) sont privilégiés car présentent des valeurs de blanc plus faibles.

Le cadmium présent dans les particules atmosphériques est recueilli sur un filtre de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur par micro-ondes (système clos). L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements.

Mesures des dépôts atmosphériques

Jauges/collecteurs de dépôts(68)

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux de cadmium doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 dans la plage de concentration comprise entre 0,01 et 1 µg.m⁻² par jour avec des jauges/collecteurs de dépôts humides (pour recueillir uniquement les particules humides sédimentables) ou des jauges/collecteurs de dépôts totaux (pour recueillir toutes les particules sèches et humides sédimentables).

Toutes les pièces de la jauge/collecteur en contact avec l'échantillon doivent être inertes vis-à-vis du cadmium donc de préférence en polyéthylène haute densité ou avec un revêtement en Téflon.

Cadmium

Après collecte, l'échantillon est transmis au laboratoire d'analyse dans la bouteille de collecte ou dans le récipient de collecte. Le cadmium est solubilisé par des techniques de digestion et analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à de faibles niveaux de dépôts.

Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass⁽⁵⁸⁾

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le raygrass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en cadmium est dosée dans les tissus, exprimée en µg.g⁻¹ de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses (59)(60)

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en cadmium est dosée dans leurs tissus, exprimée en µg.q-1 de matière sèche.

Synthèse

Méthodes		Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection /quan- tification
Mesures intégrées	Air ambiant Préleveur de la fraction PM10	NF EN 12341	24 h en général	NF EN 14902	GFAAS ou ICP-MS	0,03 à 0,16 ng.m ⁻³
	Dépôt atmos- phérique Jauge / Collecteur de dépôts	NF EN 15841	1 mois ± 3 jours (X43-014)	NF EN 15841	ICP-MS GFAAS	0,04 à 0,14 ng.m ⁻² .j ⁻¹ * 1,4 μg.m ⁻² .j ⁻¹
Biosur- veillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	

Plomb

- (72)Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Plomb (INERIS, J-M. Brignon, Mai 2005) http://rsde.ineris.fr
- (73) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Plomb (INERIS, M. Bisson, Février 2003)
- (74)Toxicological Profile for lead, ATSDR, August 2007

Physico-chimie⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾

Le plomb (N°CAS 7439-92-1), Pb, est un métal gris bleuâtre, qui blanchit lors de son oxydation. Dans l'environnement, le plomb est rarement trouvé à l'état métallique élémentaire. Il est habituellement combiné avec plusieurs autres éléments, pour former des composés de plomb. Le plomb et ses composés ne dégagent pas d'odeur. Ils sont peu solubles dans l'eau et peu volatiles.

Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes sont des carbonates, des oxycarbonates, des oxydes et des sulfates. De sa nature, le plomb est persistant dans l'environnement.

Le plomb se retrouve essentiellement dans l'atmosphère sous forme particulaire. Il peut être transporté pour se déposer à de longues distances.

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1^{er} décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

Concentrations dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particulaires. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des métaux, arsenic, cadmium et nickel venant s'ajouter à celle du plomb dans les particules PM_{10} en suspension dans l'air ambiant.

Cette mesure doit être réalisée suivant les méthodes de référence NF EN 14902 et NF EN 12341 (ou suivant une méthode démontrée équivalente). La valeur limite dans l'air ambiant et l'objectif qualité pour le plomb, définies dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Valeur limite*	Objectif qualité*				
0,5 µg.m ⁻³	0,25 µg.m³				
* Moyenne, calculée sur une année civile					

Tableau 45: Valeur limite du plomb dans l'air ambiant(64)(32)

L'OMS recommande une valeur guide de 0,5 µg.m⁻³ en plomb inorganique pour une exposition chronique par inhalation⁽⁶⁵⁾.

Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage).

L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour le plomb.

Plomb

Teneur maximale

30 mg.kg⁻¹ pour 12% d'humidité

Tableau 46 : Valeur réglementaire fixée pour le plomb⁽³²⁾

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Concentrations dans l'air ambiant⁽⁶⁾

Le plomb est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Le plomb présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol (érosion éolienne) et par les éruptions volcaniques. Cependant, ces émissions sont reconnues d'importance mineure.

Les concentrations moyennes en plomb dans l'air sont généralement inférieures à 0.15 μg.m⁻³ en zone rurale. Les niveaux de plomb dans l'air sont compris entre 0.15 et 0.5 μg.m⁻³ dans la plupart des grandes villes européennes.

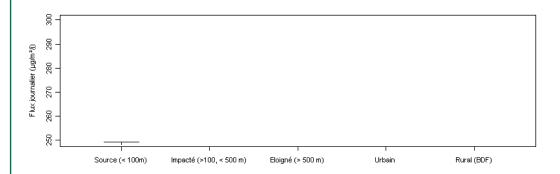
En France, seules des mesures, effectuées en Franche-Comté et dans le Doubs, ont relevées des concentrations moyennes en zone rurale de 6 à 10 ng.m⁻³ (CERTU en 2007 et Gaudry en 2008). En zone urbaine, les concentrations mesurées sont comprise entre 0,01 et 55 ng.m⁻³. En zone industrielle, les concentrations mesurées sont comprises entre 0,08 et 43 ng.m⁻³.

Concentration ubiquitaire de 0,1 ng.m³

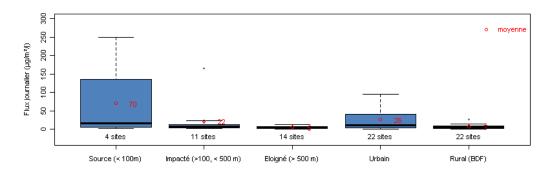
Tableau 47: Concentrations ubiquitaires du plomb⁽⁷³⁾

Dépôts atmosphériques

Les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 2 et 26 µg.m⁻².j⁻¹. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.



Plomb



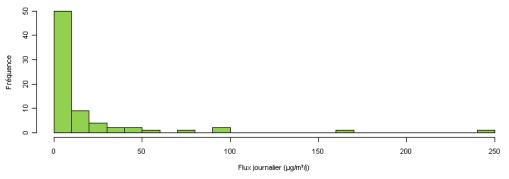


Figure 4 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le plomb établis par l'INERIS (2012)⁽⁵²⁾

Glossaire figure 4

Source ⇒ La jauge est située en proximité directe de l'UIOM (r < 100 m)

Impacté ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (100 m < r < 500 m)

Éloigné ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m < r < 1 000 m)

Urbain ⇒ Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural ⇒ Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Sites

Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) et suisse (Opair) fixent une même valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de plomb. À ce titre, cette valeur peut être utilisée comme référence.



Tableau 48 : Valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de plomb fixée par la réglementation allemande et suisse

Méthodes de mesure

Les mesures du plomb dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Plomb

Mesures des concentrations dans l'air ambiant Méthodes manuelles actives

Préleveurs de la fraction PM₁₀ (66)(67)

Les prélèvements de plomb doivent être réalisés suivant les prescriptions de la norme NF EN 12341 « Détermination de la fraction PM_{10} de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage » et de la norme NF EN 14902, dans la plage de concentration comprise entre 1 et 4000 ng.m 3 .

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement d'air de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM_{10} . La norme NF EN 12341 définit ces systèmes de référence et les critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Le LCSQA recommande l'utilisation d'un préleveur bas débit (LVS : Low Volume Sampler) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voir plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (\emptyset 47 mm).

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur à gros volume (HVS : High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre.

Le LCSQA recommande l'utilisation de deux types de filtres :

- □ les filtres en Téflon PTFE, Ø47 mm, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés pour des prélèvements journaliers qui engendrent une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- les filtres en fibre de quartz, Ø47 mm occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles pour des prélèvements hebdomadaires ou plus. Les filtres 100% quartz (pas de liant) sont privilégiés car présentent des valeurs de blanc plus faibles.

Le plomb présent dans les particules atmosphériques est recueilli sur un filtre de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur par micro-ondes (système clos). L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements.

Mesures des dépôts atmosphériques

Jauges/collecteurs de dépôts(68)

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux de plomb doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 dans la plage de concentration comprise entre 0,1 et 65 µg.m⁻² par jour avec des jauges/collecteurs de dépôts humides (pour recueillir uniquement les particules humides sédimentables) ou des jauges/collecteurs de dépôts totaux (pour recueillir toutes les particules sèches et humides sédimentables).

Toutes les pièces de la jauge/collecteur en contact avec l'échantillon doivent être inertes vis-à-vis du plomb donc de préférence en polyéthylène haute densité ou avec un revêtement en Téflon.

Plomb

Après collecte, l'échantillon est transmis au laboratoire d'analyse dans la bouteille de collecte ou dans le récipient de collecte. Le plomb est solubilisé par des techniques de digestion et analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à de faibles niveaux de dépôts.

Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass⁽⁵⁸⁾

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en plomb est dosée dans les tissus, exprimée en µg.g-1 de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses (59)(60)

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en plomb est dosée dans leurs tissus, exprimée en µq.q-¹ de matière sèche.

Synthèse

Méthodes		Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection /quan- tification
Mesures intégrées	Air ambiant Préleveur de la fraction PM10	NF EN 12341	24 h en général	NF EN 14902	GFAAS ou ICP-MS	0,5 à 2,1 ng.m ⁻³
	Dépôt atmos- phérique Jauge / Collecteur de dépôts	NF EN 15841	1 mois ± 3 jours (X43-014)	NF EN 15841	ICP-MS GFAAS	0,3 à 4,3 ng.m ² .j ⁻¹ * 29 ng.m ⁻² .j ⁻¹ *
Biosur- veillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	

pour l'échantillonnage de dépôts totaux et de dépôts humides

Nickel

(75)Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Nickel (INERIS, J-M. Brignon, Juin 2006) http://rsde.ineris.fr

(76) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Nickel (INERIS, M. Bisson, Juillet 2006)

(77)Toxicological Profile for nickel, ATSDR, August 2007

Physico-chimie⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾

Le nickel (N°CAS 7440-02-0), Ni, est un métal blanc argenté dur. Dans l'environnement, le nickel est principalement combiné avec l'oxygène ou le soufre pour former des oxydes ou sulfures. Le nickel et ses composés ne dégagent pas d'odeur. Sa solubilité dans l'eau dépend dans une large mesure de l'acidité de ce milieu.

Dans l'atmosphère, le nickel inorganique est principalement sous forme particulaire, avec des demi-vies de l'ordre d'une semaine à un mois. Le seul composé gazeux notable du nickel, le nickel tétracarbonyle, se décompose dans l'air avec une demi-vie de moins d'une minute. Le temps de séjour du nickel dans l'atmosphère est relativement court (de 5 à 8 jours) mais suffisant pour permettre de moyens et longs trajets dans l'atmosphère. De sa nature, le nickel est persistant dans l'environnement.

Le nickel se retrouve essentiellement dans l'atmosphère sous forme particulaire. Il peut être transporté pour se déposer à de longues distances.

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

Concentrations dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particulaires. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des métaux, arsenic, cadmium et nickel venant s'ajouter à celle du plomb dans les particules PM_{10} en suspension dans l'air ambiant.

Cette mesure doit être réalisée suivant les méthodes de référence NF EN 14902 et NF EN 12341 (ou suivant une méthode démontrée équivalente). La valeur cible pour le nickel, définies dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, est présentée dans le tableau ci-dessous :

Valeur cible *

20 ng.m⁻³

* Moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction PM_{10} . Le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes.

Tableau 49 : Valeur cible du nickel dans l'air ambiant⁽⁶⁴⁾⁽³²⁾

L'OMS, dans ses directives de qualité pour l'air en Europe⁽⁶⁵⁾, fixe une concentration de 25 ng.m⁻³ de nickel pour un risque de cancer de 0,01‰.

Dépôts atmosphériques

A l'heure actuelle, aucune valeur de gestion n'est disponible concernant les dépôts atmosphériques de nickel.

Nickel

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Concentrations dans l'air ambiant⁽⁶⁾

Le nickel est un métal ubiquitaire que l'on retrouve dans les sols, l'eau et la biosphère. C'est un élément métallique très répandu dans la croûte terrestre. Il peut être émis naturellement par éruption volcanique, incendie de forêts et par combustion de météorites dans la haute atmosphère.

Les concentrations moyennes en nickel dans l'air sont généralement comprises entre 1 et 10 ng.m⁻³ en zone urbaine. Les niveaux de concentration nickel peuvent atteindre les 100 à 180 ng.m⁻³ en zone industrielle.

En France, seules des mesures, effectuées en Franche-Comté et dans le Doubs, ont relevées des concentrations moyennes en zone rurale de 0.3 à 2 ng.m⁻³ (CERTU en 2007 et Gaudry en 2008). En zone urbaine, les concentrations mesurées sont comprise entre 0,002 et 11,4 ng.m⁻³. En zone industrielle, les concentrations mesurées sont comprises entre 0,5 et 25 ng.m⁻³.

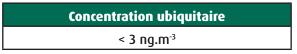
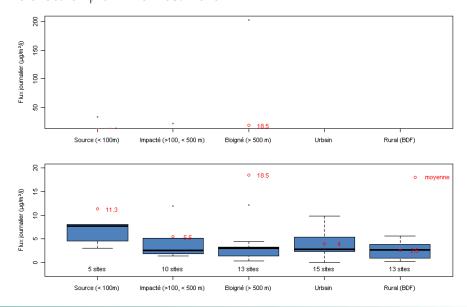


Tableau 50: Concentrations ubiquitaires du nickel⁽⁷⁶⁾

Dépôts atmosphériques

Des mesures de dépôts atmosphériques humides et solides de nickel ont été réalisées sur cinq stations situées le long de la Seine. En généralisant la valeur la plus basse de dépôt de nickel atmosphérique (0,34 mg.m⁻² par an) à la surface totale de la France on peut estimer un minima de dépôts annuel de nickel par voie atmosphérique de 187t.

Les concentrations moyennes de bruits de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 2,6 et 4 µg.m⁻².j⁻¹. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.



Nickel

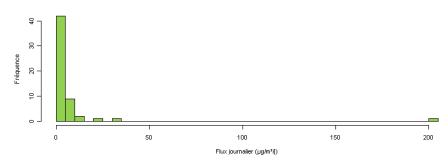


Figure 5 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le nickel établis par l'INERIS (2012)⁽⁵²⁾

Glossaire figure 5

Source		La jauge est situee en proximite directe de l'UlOM (r < 100 m)		
Impac	té ⇔	La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (100 m < r < 500 m)		
Éloigné ⇒		La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m $<$ r $<$ 1 000 m)		
Urbain	⇒	Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM		
Rural	\Rightarrow	Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle		
Sites	\Rightarrow	Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.		

Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) fixe une valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de nickel. À ce titre, cette valeur peut être utilisée comme référence.

Valeur réglementaire 15 µg.m².j¹ (en moyenne annuelle)

Tableau 51 : Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques de nickel

Méthodes de mesure

Les mesures du nickel dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives

Préleveurs de la fraction PM₁₀ (66)(67)

Les prélèvements de nickel doivent être réalisés suivant les prescriptions de la norme NF EN 12341 « Détermination de la fraction PM_{10} de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage » et de la norme NF EN 14902, dans la plage de concentration comprise entre 2 et 100 ng.m⁻³.

Nickel

Il est recommandé d'utiliser un des systèmes de prélèvement d'air de référence ou un préleveur équivalent, équipé d'une tête de prélèvement PM_{10} . La norme NF EN 12341 définit ces systèmes de référence et les critères permettant de juger si un préleveur est équivalent. Le LCSQA recommande l'utilisation d'un préleveur bas débit (LVS : Low Volume Sampler) qui permet la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voir plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (\emptyset 47 mm).

Dans le cas de l'utilisation d'un préleveur à gros volume (HVS : High Volume Sampler) et de l'analyse partielle de son filtre (Ø150 mm), il est nécessaire (voir EN 12341 et EN 14902) de montrer l'homogénéité du dépôt sur le filtre.

Le LCSQA recommande l'utilisation de deux types de filtres :

- □ les filtres en Téflon PTFE, Ø47 mm, présentent des teneurs en éléments métalliques très faibles, ils sont utilisés pour des prélèvements journaliers qui engendrent une perte de charge assez faible pour un filtre Téflon,
- les filtres en fibre de quartz, Ø47 mm occasionnent peu de perte de charge et présentent des teneurs en éléments métalliques assez faibles pour des prélèvements hebdomadaires ou plus. Les filtres 100% quartz (pas de liant) sont privilégiés car présentent des valeurs de blanc plus faibles.

Le nickel présent dans les particules atmosphériques est recueilli sur un filtre de diamètre variant de 47 à 150 mm, puis mis en solution dans un milieu acide, à l'aide d'un minéralisateur par micro-ondes (système clos). L'échantillon liquide est ensuite dilué puis analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à des faibles niveaux. Il est essentiel de s'assurer d'avoir un faible blanc de filtre avant les prélèvements.

Mesures des dépôts atmosphériques

Jauges/collecteurs de dépôts(68)

Les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux de nickel doivent être réalisés selon la norme NF EN 15841 dans la plage de concentration comprise entre 0,1 et 65 µg.m⁻² par jour avec des jauges/collecteurs de dépôts humides (pour recueillir uniquement les particules humides sédimentables) ou des jauges/collecteurs de dépôts totaux (pour recueillir toutes les particules sèches et humides sédimentables).

Toutes les pièces de la jauge/collecteur en contact avec l'échantillon doivent être inertes vis-à-vis du nickel donc de préférence en polyéthylène haute densité ou avec un revêtement en Téflon.

Après collecte, l'échantillon est transmis au laboratoire d'analyse dans la bouteille de collecte ou dans le récipient de collecte. Le nickel est solubilisé par des techniques de digestion et analysé par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP-MS). Seul l'ICP-MS s'avère satisfaisant à de faibles niveaux de dépôts.

Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass⁽⁵⁸⁾

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Nickel

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en nickel est dosée dans les tissus, exprimée en µg.g-1 de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses (59)(60)

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en nickel est dosée dans leurs tissus, exprimée en µg.0⁻¹ de matière sèche.

Synthèse

Méthodes		Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection /quan- tification
Mesures intégrées	Air ambiant Préleveur de la fraction PM10	NF EN 12341	24 h en général	NF EN 14902	GFAAS ou ICP-MS	1,1 à 1,3 ng.m ⁻³
	Dépôt atmos- phérique Jauge / Collecteur de dépôts	NF EN 15841	1 mois ± 3 jours (X43-014)	NF EN 15841	ICP-MS GFAAS	0,4 à 2,9 ng.m ⁻² .j ⁻¹ * 13 ng.m ⁻² .j ⁻¹
Biosur- veillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904	De l'ordre du mois à 1 an		GFAAS ou ICP-MS	

* pour l'échantillonnage de dépôts totaux et de dépôts humides

- 73 Physico-chimie
- 75 Quels HAP considérer ?
- 76 Valeurs de gestion
- 77 Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

77 concentrations dans l'air ambiant 79 dépôts atmosphériques

79 Méthodes de mesure

79 mesure des concentrations dans l'air ambiant 81 mesure des dépôts atmosphériques 82 synthèse

HAP

- (78) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, HAP (INERIS, J-M. Brignon, Avril 2006) http://rsde.ineris.fr
- (79) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Benzo[a] pyrène (Juillet 2006)
- ⁽⁸⁰⁾Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, ATSDR, August 1995
- (81)Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants
- (82) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPS), B. DOORNAERT, A. PICHARD, INERIS, Décembre 2003

Physico-chimie⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾⁽⁸²⁾

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, ou HAP, sont des composés organiques provenant principalement de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de matières organiques. Ils sont issus de l'association d'au minimum 2 cycles benzéniques et sont donc constitués de cycles aromatiques accolés de façon linéaire, angulaire ou en grappe. Compte tenu de la diversité des sources d'émissions des HAP, des possibilités d'isoméries étendues et de leur réactivité avec certaines espèces oxydantes (radicaux libres, ozone, oxydes d'azote), plus d'une centaine de HAP et de leurs dérivés (nitrés, oxygénés ou alkylés) peuvent être dénombrés dans l'atmosphère.

Les propriétés physiques des HAP dépendent de leur masse moléculaire, de leur pression de vapeur saturante, de leur structure chimique et des conditions environnementales et climatiques (température, pression, humidité) du milieu dans lequel ils se trouvent. La partition de ces composés entre la phase solide et la phase gazeuse est développée dans le chapitre 2 de cette annexe.

Hormis le naphtalène, les HAP sont des composés hydrophobes peu solubles dans l'eau (solubilité à 25 °C < 4 mg/L) et présentant des coefficients de partage octanol/eau (Koe) relativement élevés, dénotant donc un potentiel d'adsorption élevé sur la matière organique particulaire.

Hormis les conditions de dispersion atmosphérique locale (stabilité atmosphérique, phénomènes d'inversion de température, topographie de l'environnement proche), le temps de séjour et le transport des HAP dans l'atmosphère dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels figurent notamment :

- ☐ La **répartition gaz/particules** des HAP ;
- Pour les HAP adsorbés sur des particules, la taille et la nature de celles-ci (à l'air ambiant la majorité des HAP particulaires sont adsorbés sur des particules fines de diamètre inférieur à 1 μm);
- ☐ Les **conditions météorologiques** (vent, précipitation accentuant les retombées locales ...).

Ainsi, les HAP sont sujets à des phénomènes de transport de longue et courte distances et sont majoritairement éliminés de l'atmosphère par dépôt sec ou humide vers les sols et les eaux de surface. Le temps de séjour des HAP dans l'atmosphère peut donc varier de guelques heures à plusieurs jours.

Bien que n'étant pas cités dans la liste déclaratoire de la Convention de Stockholm portant sur les polluants organiques persistants (POP), ils sont répertoriés en tant que tels par le protocole d'Arrhus de 1998, qui fixe pour les inventaires d'émissions le choix de 4 HAP :

- benzo[a]pyrène,
- benzo[b]fluoranthène,
- benzo[k]fluoranthène
- □ Indéno[1,2,3-cd]pyrène.

Le **Tableau 52** rassemble les informations relatives aux propriétés physico-chimiques et à la toxicité des 16 HAP définis substances prioritaires par l'US EPA.

HAP

(83) IARC (International Agency for Research on Cancer, www.iarc.fr) :

- Classe 1 : cancérigène pour l'homme
- Classe 2A : cancérigène probable pour l'homme
- Classe 2B : cancérigène possible pour l'homme
- Classe 3 : non classable par rapport au caractère cancérigène éventuel pour l'homme

HAP (n° CAS)	Abréviations	Formule brute	Représentation moléculaire	Log Koe	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité (25°C, mg.l ⁻¹)	Tension de vapeur (20-25°C, mm Hg)	Classe IARC ⁽⁸³⁾
Naphtalène (91-20-3)	Naph	C ₁₀ H ₈	\bigcirc	3,50	128,2	31,7	9 .10 ⁻²	2B
Acénaphty- lène (208-96-8)	Acy	C ₁₂ H ₈		3,98	152,2	3,93	2,9 .10 ⁻²	-
Acénaphtène (83-29-9)	Ace	C ₁₂ H ₁₀		3,50	154,2	1,93	4,47 .10 ⁻³	3
Fluorène (86-73-7)	Flu	C ₁₂ H ₁₀		4,18	166,2	1,68 - 1,98	3,2 .10 ⁻⁶	3
Phénanth- rène (85-01-8)	Phe	C ₁₃ H ₁₀		4,45	178,2	1,20	6,8 .10 ⁻⁴	3
Anthracène (120-12-7)	Ant	C ₁₄ H ₁₀		4,07	178,2	7,6 .10 ⁻²	6 .10 ⁻³	3
Fluoranthène (206-44-0	Flt	C ₁₆ H ₁₀		4,90	202,3	2 .10 ⁻² - 2,6 .10 ⁻²	5 .10 ⁻⁶	3
Pyrène (129-00-0)	Руг	C ₁₆ H ₁₀		4,88	202,3	7,7 .10 ⁻²	2,5 .10 ⁻⁶	3
Benzo[a] anthracène (56-66-3)	B[a]A	C ₁₈ H ₁₂		5,61	228,3	1 .10-2	2,2 .10 ⁻⁸	2B
Chrysène (218-01-9)	Chr	C ₁₈ H ₁₂		5,16	228,3	2,8 .10 ⁻³	6,3 .10 ⁻⁷	2B
Benzo[a] pyrène (50-32-8)	B[a]P	C ₂₀ H ₁₂		6,06	252,3	2,3 .10 ⁻³	5,6 .10 ⁻⁹	1
Benzo[b] fluoranthène (205-99-2)	B[b]F	C ₂₀ H ₁₂		6,04	252,3	1,2 .10 ⁻³	5,0 .10 ⁻⁷	2В
Benzo[k] fluoranthène (207-08-9)	B[k]F	C ₂₀ H ₁₂		6,06	252,3	7,6 .10 ⁻⁴	2,8 .10 ⁻⁹	2B
Indeno[1,2,3- cd]pyrène (193-39-5)	IP	C ₂₂ H ₁₂		6,58	276,3	6,2 .10 ⁻²	≈10-11.10 ⁻⁶	2B
Benzo[ghi] perylène (191-24-2)	B[ghi]P	C ₂₂ H ₁₂		6,50	276,3	2,6 .10 ⁻⁴	9,59 .10 ⁻¹¹	3
Dibenz[ah] anthracène (53-70-3)	D[ah]A	C ₂₂ H ₁₄	JUÎ	6,84	278,4	5 .10 ⁻⁴	1 .10 ⁻¹⁰	2A

Tableau 52 : Propriétés physico-chimiques et toxicité de 16 HAP

La répartition des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l'atmosphère est déterminée par la pression de vapeur saturante des composés et la température ambiante. En effet, les HAP les plus légers et dont les tensions de vapeur sont élevées, seront présents en majorité dans la phase gazeuse alors que les HAP les plus lourds, dont les pressions de vapeur saturante sont plus faibles, seront plutôt majoritairement présents dans la phase particulaire.

HAP

- (84) Directive 2004/107/CE du parlement européen et du conseil du 15/12/04 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant
- (85) Norme NF X 43-329 : Émissions de sources fixes - Prélèvement et mesurage d'hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'émission, Mai 2003
- (86) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Ospar Commission, 2001
- (87) Directive-cadre européenne sur l'eau Circulaire DCE 2006/16 : document de cadrage pour la constitution et la mise en oeuvre du programme de surveillance pour les eaux douces de surface, Juillet 2006
- (88) Surveillance des HAP Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts, A. Albinet, LCSQA INERIS, 2011

Ainsi, à l'air ambiant on considère généralement que les HAP possédant moins de 3 cycles aromatiques sont majoritairement présent sous forme gazeuse et que les HAP présentant plus de 4 cycles aromatiques sont principalement présents sous formes particulaires. Entre les deux, pour les HAP possédant 3 à 4 cycles aromatiques, la répartition de ces composés peut se faire à la fois en phase gazeuse et particulaire.

Ainsi, selon les HAP que l'on souhaite mesurer, il pourra être suffisant de se contenter d'un prélèvement de la phase particulaire, ou au contraire, mettre en œuvre un prélèvement simultané des phases particulaire et gazeuse.

Quels HAP considérer ? (81)(84)(85)(86)(87)

Face au nombre élevé de HAP pouvant être rencontrés sous forme de mélange dans l'atmosphère, il est nécessaire de cibler les HAP nécessitant une surveillance prioritaire.

A l'air ambiant, la IVème directive fille (2004/107/CE) impose aux états membres la surveillance nationale du benzo[a]pyrène (B[a]P) sur l'ensemble de leurs sites de surveillance des HAP ainsi que d'une liste supplémentaire de HAP « sur un nombre limité de sites ».

Les composés supplémentaires à mesurer sont au minimum : benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) et le dibenz[ah]anthracène (D[ah] A). Le B[a]P est utilisé à l'air ambiant en tant que traceur de la cancérogénèse totale des HAP.

A l'émission, la norme NF X 43-329 précise que les composés représentant la famille des HAP sont : B[a]A, B[k]F, B[b]F, B[a]P, D[ah]A, IP, benzo[ghi]pérylène (B[ghi]P) et fluoranthène.

Par ailleurs, à l'échelle internationale, le terme HAP peu regrouper différents composés prioritaires selon le contexte (liste non exhaustive) :

- □ Protocole d'Arrhus de 1998, 4 HAP : B[a]P, B[b]F, B[k]F et IP ;
- Le groupe Borneff servant de référence à l'OMS, 6 HAP : B[a]P, B[b]F, B[k]F, IP, B[qhi]P et fluoranthène ;
- La Directive cadre Européenne sur l'eau DCE 2006/16, 8 HAP : B[a]P, B[b]F, B[k] F, IP, B[ghi]P, Fluoranthène, Anthracène et Naphtalène ;
- □ L'US EPA, 16 HAP (cf. Tableau 52).

Dans l'optique de la surveillance d'une source ponctuelle industrielle, nous recommandons à l'air ambiant la mesure, au minimum, des 7 HAP préconisés par la IVème directive fille. Eu égard à leur toxicité et par souci de conformité avec les pratiques de surveillance adoptées par les AASQA, la liste des HAP à prendre en considération est donc au minimum : B[a]P, B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP, D[ah]A.

Compte tenu des tensions de vapeur extrêmement faibles pour ces 7 composés, et donc de leur présence dans l'air ambiant essentiellement sous forme particulaire, le rapport LCSQA⁽⁸⁸⁾ indique qu'un simple prélèvement dans le compartiment particulaire est suffisant pour ces 7 HAP.

L'ensemble des informations relatives aux principaux groupes auxquels les HAP peuvent être rattachés ainsi que leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire sont résumées dans le *Tableau 53*.

HAP

HAP (n° CAS)	US EPA (16 HAP)	DCE 2006/16 (8 HAP)	NF X 43-329 (8 HAP)	Directive 2004/107 (7 HAP)	Bornef (6 HAP)	Protocole d'Arhus (4 HAP)	Compartiments de mesure à privilégier
Naphtalène	Х	Х					Gaz
Acénaphtylène	Х						Gaz
Acénaphtène	Х						Gaz
Fluorène	X						Gaz et Particules
Phénanthrène	Х						Gaz et Particules
Anthracène	Х	Х					Gaz et Particules
Fluoranthène	Х	Х	Х		Х		Gaz et Particules
Pyrène	Х						Gaz et Particules
Benzo[a] anthracène	Х		Х	Х			Particules
Chrysène	Х						Particules
Benzo[a]pyrène	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Particules
Benzo[b] fluoranthène	Х	Х	Х	Х	Х	X	Particules
Benzo[k] fluoranthène	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Particules
Benzo[j] fluoranthène				Х			Particules
Indeno[1,2,3- cd]pyrène	X	Х	Х	Х	Х	Х	Particules
Benzo[ghi] perylène	Х	Х	Х		Х		Particules
Dibenz[ah] anthracène	Х		X	X			Particules

Tableau 53 : Principaux groupes de HAP considérés et compartiments de mesure

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans..

Concentrations dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particulaires. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des HAP et des métaux.

A ce jour, parmi les HAP, seul le B[a]P fait l'objet d'une valeur cible dans l'air ambiant. La valeur cible pour le B[a]P, définies dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, sont présentées dans le tableau ci-dessous :



Tableau 54 : Valeur cible du B[a]P dans l'air ambiant (64)(32)

HAP

(89) Surveillance des HAP – Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme ; A. Albinet, M. Beaucamp, G. Harel et L. Malherbe, LCSQA INERIS, Janvier 2012

Note

Les chiffres entre parenthèses dans les figures ci-contre indiquent le nombre de sites sur lesquels les mesures ont été faites.

Le trait en rouge représente la valeur moyenne.

Dépôts atmosphériques

A ce jour, il n'existe aucune valeur de gestion pour les HAP mesurés dans les dépôts atmosphériques.

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Concentrations dans l'air ambiant(89)

Les niveaux de concentrations annuels en HAP peuvent varier de manière importante selon la typologie et la topographie du site de surveillance. Un bilan national des concentrations de HAP a été réalisé par le LCSQA à partir d'une compilation des données sur les concentrations mesurées par les différentes AASQA⁽⁹⁰⁾. Cela a permis d'établir des cartographies nationales des niveaux de concentrations en B[a]P et de la contribution du B[a]P au mélange des 7 HAP de la directive fille 2004/107/CE (ratio B[a]P / Σ 7 HAP).

Les concentrations annuelles en B[a]P pour l'année 2010 sont présentées selon la typologie des sites et selon la saison (*Figure 6* et *Figure 7*).

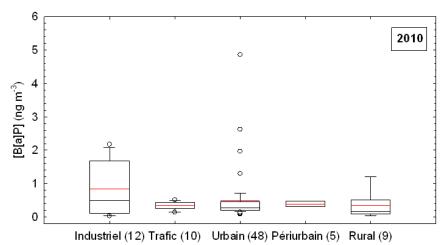


Figure 6 : Boîtes à moustaches des concentrations moyennes annuelles en B[a]P selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010⁽⁸⁹⁾

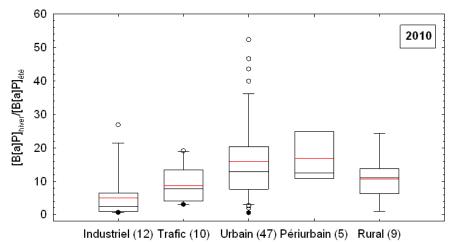


Figure 7: Boîtes à moustaches des rapports de concentrations moyennes en B[a]P en saison froide /saison chaude pour 2010⁽⁸⁹⁾

HAP

Note

Les chiffres entre parenthèses dans les figures ci-contre indiquent le nombre de sites sur lesquels les mesures ont été faites.

Le trait en rouge représente la valeur moyenne.

Les concentrations moyennes annuelles en B[a]P sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 ng.m³ en valeur médiane selon la typologie de site considéré. C'est autour des sites industriels que sont observées les concentrations en B[a]P les plus importantes. Un impact saisonnier sur les niveaux de concentrations en B[a]P est observé.

En saison froide, les concentrations moyennes sont environ 10 à 20 fois plus élevées que celles observées en saison chaude. Les rapports saisonniers sont très différents entre les différentes typologies de sites et variables au sein d'une même typologie. La différence saisonnière est plus importante sur les sites urbains et périurbains, et dans une moindre mesure les sites ruraux. Cette différence saisonnière peut être expliquée par la présence du chauffage résidentiel en tant que source additionnelle en HAP, une photochimie et donc une dégradation du B[a]P moins importante, et des conditions météorologiques particulières (inversion thermique).

Sur les sites proches des sources directes d'émissions des HAP (industriels et trafics), les rapports saisonniers sont les plus faibles, de l'ordre de 2 à 16. Cela peut être expliqué par l'émission régulière voire constante du B[a]P par les sources à proximité, en combinaison avec un faible temps de séjour dans l'atmosphère qui induit une faible dégradation par photolyse ou par réaction photochimique.

Les contributions moyennes annuelles du B[a]P au mélange des 7 HAP de la directive fille 2004/107/CE (ratio B[a]P / Σ 7 HAP) pour l'année 2010 sont présentées selon la typologie des sites et selon la saison (*Figure 8*).

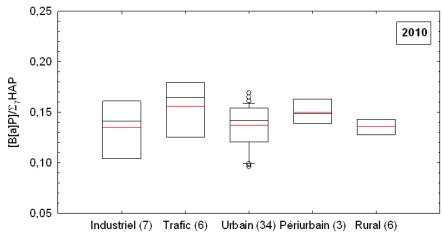


Figure 8 : Boîtes à moustaches des ratios moyens annuels B[a]P / Σ 7 HAP selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010⁽⁸⁹⁾

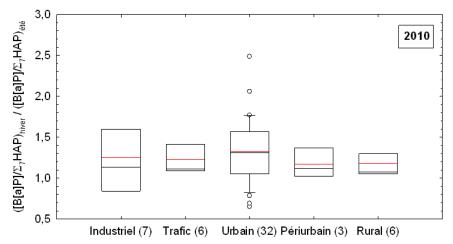


Figure 9: Boîtes à moustaches des rapports des ratios moyens annuels B[a]P / Σ 7 HAP saison froide/saison chaude selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010⁽⁸⁹⁾

HAP

(90) Norme NF EN 15980 : Qualité de l'air – Détermination du benzo[a] anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[j] fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenz[a,h] anthracène et indeno[1,2,3-cd] pyrène dans les dépôts atmosphériques, Juillet 2011 La contribution du B[a]P représente en moyenne 12 à 16% du mélange des 7 HAP quelle que soit la typologie du site considéré. Les ratios B[a]P / Σ 7 HAP hivernaux sont globalement plus importants que ceux observés en saison chaude, avec un rapport compris entre 1 et 1,5 (ratio 50% plus important en hiver qu'en été). La contribution du B[a]P aux 7 HAP semble stable en moyenne annuelle mais variable entre la saison chaude et la saison froide.

Cela est en liaison, comme pour les niveaux de concentrations en B[a]P, avec l'activité photochimique et le nombre de sources potentielles de HAP (chauffage en hiver). Cette variabilité saisonnière souligne la nécessité de quantifier non seulement le B[a]P dans l'atmosphère mais également les 6 autres HAP de la directive 2004/107/CE. En effet, la directive spécifie bien de vérifier et contrôler que la contribution du B[a]P au mélange des HAP est constante.

Dépôts atmosphériques⁽⁹⁰⁾

La IVème directive fille prévoit également la surveillance à l'air ambiant des dépôts totaux (sec et humide) des 7 HAP, avec un point de prélèvement rural tous les 100 000 km2, soit 6 sites pour le territoire français. Néanmoins, la prise en considération des dépôts de HAP dans la politique de surveillance de la qualité de l'air ainsi que le choix et l'instrumentation des 6 sites n'a eu lieu que très tardivement et, à ce jour, très peu de données sont disponibles.

La récente norme NF EN 15980 relative à détermination du B[a]A, B[b]B, B[j]F, B[k] F, B[a]P, D[ah]A et IP dans les dépôts atmosphériques renseigne néanmoins sur les concentrations rencontrées lors des essais de comparaison préliminaires à l'établissement de la norme.

		Moyennes (ng.m².j¹) obtenues à partir de plusieurs cam- pagnes consécutives de 4 semaines						am-
Site	Périodes de mesure	B[a]P	B[a]A	B[b]F	B[j]F	B[k]F	D[ah]A	IP
Fond (Autriche)	Août à Février	Х	X					
Fond (France)	Août à Février	X						
Urbain (Pays-Bas)	Avril à Février	Х						
Industriel (Allemagne)	Juillet à Décembre	Х						

Tableau 55 : Concentrations en HAP mesurés dans les dépôts atmosphériques totaux par des collecteurs de type flacon-entonnoir

Méthodes de mesure

Les mesures des HAP dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Le LCSQA a d'ailleurs rédigé un guide de recommandations⁽⁸⁸⁾ complet pour le prélèvement et l'analyse de ces composés dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques.

Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives(88)

Prélèvements de la fraction $PM_{10}^{(91)(92)(93)}$

A ce jour, seul le B[a]P fait l'objet d'une norme pour le prélèvement et l'analyse de ce composé dans l'air ambiant (NF EN 15549). La norme NF EN 15549 préconise pour le B[a]P un prélèvement uniquement de la fraction PM_{10} particulaire à l'aide

HAP

- (91) Norme NF EN 15549 : Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzo[a]pyrène dans l'air ambiant, Juillet 2008
- (92) Norme NF EN 12341 : Qualité de l'air - Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension
- (93) FprCEN/TS 16645 : Air ambient

 Méthode pour la mesure de
 benzo[a]anthracène, benzo[b]
 fluoranthène, benzo[j]fluoranthène,
 benzo[k]fluoranthène, dibenz[ah]
 anthracène, indéno[1,2,3-cd]
 pyrène et benzo[ghi]perylène
- (94) Norme ISO 12884: Ambient air - Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons - Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses, Avril 2000

d'un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 sur un filtre en fibres de quartz ou en fibres de verres, avec un rendement de collecte de 99,5% pour des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm. De ce fait, un appareil de référence ou des appareils équivalents à cette norme peuvent être utilisés, qu'ils soient à bas ou haut débit.

La prochaine révision de cette norme prévoit de définir comme préleveurs de référence pour la fraction PM_{10} , des préleveurs moyens-débit fonctionnant à 2,3 m³.h¹. Compte tenu des limites de détection actuelles des laboratoires et des faibles concentrations en HAP pouvant parfois être observé, le LCSQA recommande l'utilisation de préleveur haut débit (> 15 m³/h) muni d'une tête PM_{10} équivalente à celles décrites dans la norme NF EN 12341.

La directive et la norme NF EN 15549 fixe la durée de prélèvement à 24 h. Cette norme est applicable dans la gamme de concentrations en B[a]P s'étendant de 0,04 à 20 ng.m⁻³.

Prochainement, le Comité européen de normalisation va publier une spécification technique concernant le prélèvement et l'analyse de 7 HAP dans l'air ambiant (FprCEN/TS 16645), complétant ainsi la norme NF EN 15549.

La méthode de prélèvement citée est identique à celle de la norme NF EN 15549. Le FprCEN/TS 16645 est applicable dans la gamme de concentrations en B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, B[ghi]P et IP s'étendant de 0,04 à 20 ng.m⁻³ et dans la gamme de concentrations en D[ah]A s'étendant de 0,02 à 2 ng.m⁻³.

Prélèvements de la fraction gazeuse

Pour des besoins spécifiques et notamment s'il est nécessaire de mesurer des HAP en phase gazeuse, des mousses en polyuréthane (PUF) peuvent être utilisées en aval du filtre de collecte des particules. Il est alors recommandé l'utilisation d'une seule mousse de diamètre 64 mm et de longueur de 75 mm ou de 2 mousses PUF de longueur 52 et 25 mm (la mousse plus petite est utilisée en tant que mousse de garde en seconde position mais les 2 mousses sont extraites ensemble).

Analyse (91)(93)(94)

La limite de détection (LD) imposée par la directive fille pour le B[a]P est de 0,04 ng.m⁻³ (4 % de la valeur cible). Les limites de détection actuelles des laboratoires varient selon les HAP, les techniques analytiques et les conditions d'analyse mais sont globalement comprises entre 1 et 10 ng d'échantillon HAP sur le support de prélèvement. Cela correspond ainsi à une limite de détection à l'air ambiant sur 24 h :

- \square comprise entre 0,013 et 0,13 ng.m⁻³ par HAP, pour un préleveur bas débit LVS (1 m³/h);
- □ comprise entre 0,006 et 0,06 ng.m⁻³ par HAP, pour un préleveur moyen débit MVS (2,3 m³/h);
- □ comprise entre 0,0003 et 0,003 ng.m⁻³ par HAP, un préleveur haut débit HVS (30 m³/h).

Le choix du préleveur devra donc non seulement se faire selon les niveaux de concentrations en HAP susceptibles d'être rencontrés mais également selon les performances du laboratoire d'analyse.

HAP

Pour le B[a]P, la norme NF EN 15549 préconise les méthodes d'extraction et les techniques analytiques à utiliser :

- □ Chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS)
- □ Chromatographie liquide haute performance HPLC avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC-FLD).

Pour l'extraction des HAP, le LCSQA recommande l'utilisation de l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec du dichlorométhane de qualité HPLC (aussi bien pour les filtres que les mousses PUF).

Pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P, la norme NF EN 15549 peut également être suivie, en remplacement la norme déjà existante ISO 12884. De plus, le Comité européen de normalisation va prochainement publier une spécification technique concernant le prélèvement et l'analyse de 7 HAP dans l'air ambiant (FprCEN/TS 16645), complétant ainsi la norme NF EN 15549.

Mesures des dépôts atmosphériques (88)(90)

La norme NF EN 15980 spécifie une méthode de détermination du dépôt total de B[a]A, B[b]B, B[j]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A et IP dans une gamme d'utilisation allant de quelques ng.m⁻².j⁻¹ à quelques centaines de ng.m⁻².j⁻¹ et pouvant être appliquée dans les zones rurales, industrielles et urbaines.

Pour l'échantillonnage, elle préconise l'utilisation d'une jauge/collecteur de dépôt total équipé d'un ensemble flacon-entonnoir en verre ambré (afin d'éviter la rétention des composés organiques). La norme impose un diamètre minimal de 15 cm pour l'entonnoir et fixe la position de son ouverture à au moins 1,5 m du sol. Le diamètre de l'entonnoir et le volume du flacon de collecte utilisée doivent être ajustés en fonction des quantités de précipitations attendues au cours de la période d'échantillonnage afin d'éviter tout débordement.

Le LCSQA recommande l'utilisation de flacon de 4 à 10 litres. La durée de prélèvement peut varier selon les besoin entre 1 semaine et 1 mois. Dans le cadre de la surveillance des dépôts atmosphériques d'une source ponctuelle, le choix d'une résolution temporelle large de 4 semaines parait être le plus pertinent pour ce type de mesure. La durée d'échantillonnage maximale préconisée par la norme NF EN 15980 est de 1 mois. Les recommandations relatives au placement et au nettoyage de la jauge/collecteur doivent également suivre les préconisations de la norme.

Pour l'extraction des HAP, la norme préconise une combinaison de l'extraction liquide-liquide avec la filtration et l'extraction en phase solide. Pour l'identification et la quantification des HAP, elle spécifie l'utilisation d'une des techniques suivantes :

- □ Chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS)
- □ Chromatographie liquide haute performance HPLC avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC-FLD).

Bien que spécifique au B[a]A, B[b]B, B[j]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A et IP, la norme NF EN 15980 demeurent néanmoins applicable pour l'échantillonnage et l'analyse des autres HAP dans les dépôts atmosphériques.

HAP

Synthèse

Méthodes		Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection/ quantification
Mesures intégrées	Air ambiant Préleveur de la fraction PM10 (option : mesure de la fraction gazeuse sur mousse PUF)	NF EN 15549, spécifique au B[a]P mais applicable aux autres HAP + TS 16645, spécifique aux B[a]A, B[b] F, B[j]F, B[k]F, B[ghi]P, IP et D[ah]A	24 h	NF EN 15549 (spécifique au B[a]P mais appli- cable aux autres HAP) + TS 16645, spécifique aux B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, B[ghi]P, IP et D[ah]A	GC-MS ou HPLC - FLD	LVS: 0,013 à 0,13 ng/m³ MVS: 0,006 à 0,06 ng/m³ HVS: 3.10 ⁻⁴ à 3.10 ⁻⁴ ng/m³
	Dépôt atmos- phérique Jauge / Collecteur de dépôts total de type flacon- entonnoir	NF EN 15980	De 1 semaine à 1 mois	NF EN 15841	GC-MS ou HPLC - FLD	0,35 ng/m²/j à 3,5 ng/m²/j pour un prélèvement de 30 jours avec un en- tonnoir de Ø 200 mm

! On mesurera au minimum : B[a]P, B[a]A, B[b]F, B[k]F, B[j]F, Db[ah]A, IP !

(pcdd/f)

- 85 Physico-chimie
- 86 Valeurs de gestion
- 86 Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques 86 dépôts atmosphériques
- 88 Méthodes de mesure 88 mesure des dépôts atmosphériques 88 biosurveillance de la qualité de l'air 89 synthèse

PCDD/PCDF

- (95) A review of selected Persistent Organic Pollutants, The International Programme on Chemical Safety, december 1995
- (96) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Dioxines (INERIS, A. Pichard, avril 2004)
- (97) Fiche Air du IBGE, 15. Dioxines et Furanes (G. Blavier et K. Cheymol, août 2011)
- (98)Étude comparative de la complémentarité et des limites de différentes méthodes de surveillance des retombées atmosphériques des UIOM M.Durif/G.Masselot/R. Bonnard/L.Malherbe Réf. INERISDRC-08-79279-16620A

Physico-chimie(52)(65)(95)(96)(97)

Les Polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD ou dioxines) et les Polychlorodibenzo-pfuranes (PCDF ou furanes) appartiennent à la famille chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés. Les PCDD/F sont composés de deux cycles benzènes interconnectés par un ou deux atomes d'oxygène. Ils forment un groupe de molécules composées de 75 PCDD et 135 PCDF, différenciés par un nombre et un positionnement différent des atomes de chlore. Ce sont des molécules généralement très peu solubles dans l'eau, lipophiles et très persistantes.

Les PCDD/F sont des molécules très toxiques, qui persistent dans l'environnement et peuvent être transportées sur de longue distance. Ils ont tendance à s'accumuler facilement dans les tissus vivants. Ils font ainsi parti des POP (Persistent Organic Pollutants). Parmi les 210 congénères existants, 17 molécules sont systématiquement surveillées, lié à leur haut degré de toxicité.

Parmi eux, le 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (ou TCDD) reconnu comme le congénère le plus cancérigène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer. Un facteur d'équivalence de la toxicité (TEF) est attribué à chaque congénère, à partir d'une comparaison de leur toxicité par rapport à celle du TCDD. Les concentrations en PCDD/F sont ainsi exprimées en équivalents toxiques (TEQ).

PCDD/F (n° de registre CAS)	TEF OMS (OMS 2005)	I.TEF (OTAN 1988)	
2,3,7,8 TCDD (1746-01-6)	1	1	
1,2,3,7,8 PCDD (40321-76-4)	1	0,5	
1,2,3,4,7,8 HXCDD (39227-28-6)	0,1	0,1	
1,2,3,6,7,8 HXCDD (57653-85-7)	0,1	0,1	
1,2,3,7,8,9 HXCDD (19408-74-3)	0,1	0,1	
1,2,3,4,6,7,8 HPCDD (35522-46-9)	0,01	0,01	
OCDD (3268-87-9)	0,0003	0,001	
2,3,7,8 TCDF (51207-31-9)	0,1	0,1	
1,2,3,7,8 PCDF (57117-41-6)	0,03	0,05	
2,3,4,7,8 PCDF (57117-31-4)	0,3	0,5	
1,2,3,4,7,8 HXCDF (70648-26-9)	0,1	0,1	
1,2,3,6,7,8 HXCDF (57117-44-9)	0,1	0,1	
2,3,4,6,7,8 HXCDF (60851-34-5)	0,1	0,1	
1,2,3,7,8,9 HXCDF (72918-21-9)	0,1	0,1	
1,2,3,4,6,7,8 HPCDF (67562-39-4)	0,01	0,01	
1,2,3,4,7,8,9 HPCDF (55673-89-7)	0,01	0,01	
OCDF (39001-02-0)	0,0003	0,001	

Tableau 56 : Facteurs d'équivalence de la toxicité des 17 PCDD/F

La demi-vie des PCDD/F dans l'atmosphère est de quelques jours à plusieurs mois. Les PCDD/F peuvent se trouver dans l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse. Leur répartition entre phase particulaire et gazeuse est fonction de leur degré de chloration : plus le congénère est chloré et plus il se retrouve sous forme particulaire⁽⁹⁸⁾.

PCDD/PCDFF

Polluants		Particulaire	Gazeux
	≥6 atomes de chlores	90%	10%
PCDD/F	5 atomes de chlores	50%	50%
	4 atomes de chlores	25%	75%

Tableau 57 : Répartition entre phase particulaire et gazeuse des PCDD/F

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013 » (INERIS-DRC-14-142522-01489A – Août 2014) mis à jour tous les deux ans.

Concentrations dans l'air ambiant

A l'heure actuelle, aucune valeur de gestion n'est disponible concernant les concentrations dans l'air ambiant pour les PCDD/Fs.

Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage). L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour les PCDD/Fs.

Teneur maximale
0.75 ng TEQ _{oms} .kg ⁻¹ pour 12% d'humidité

Tableau 58 : Valeur réglementaire fixée pour les PCDD/Fs(32)

Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles (données françaises).

Dépôts atmosphériques (52)(99)

Typologie	Dépôts atmosphériques totaux en PCDD/F (pg TEQ /m²/j)		
Bruit de fond urbain et industriel	0 - 5		
Environnement impacté par des activités anthropiques	5 - 16		
Proximité d'une source > 16			
Remarque : Valeur établie à partir de concentrations données en TEQOMS et I.TEQ			

Tableau 59: Niveaux de dépôts atmosphériques totaux de PCDD/F (BRGM, 2011)(99)

(99) BRGM F. Bodenan et al. « Environmental surveillance of incinerators : 2006-2009 Data Dioxin/Furan atmospheric deposition and associated thresholds » 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants DIOXIN 2011, Bruxelles : Belgium (2011)

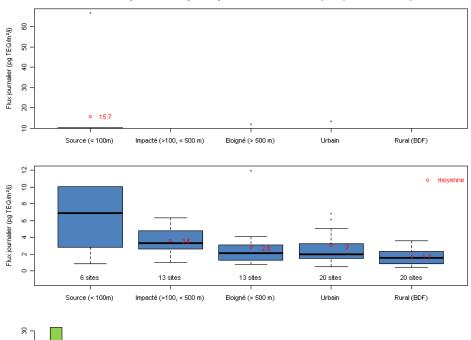
PCDD/PCDF

Remarques

- Valeur établie à partir de concentrations données en TEQOMS et LTFO
- Sites = Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Typologie	Dépôts atmosphériques en PCDD/F (pg TEQ /m²/j)				
" "	Moyenne	Médiane			
Bruit de fond rural	1,7	1,6			
Bruit de fond urbain	3,0	2,0			
A plus de 500 m sous le vent de l'UIOM	2,8	2,1			
De 100 à 500 m sous le vent de l'UIOM	3,6	3,3			
A moins de 100m sous le vent de l'UIOM	15,7	6,9			
Remarque : Valeur établie à partir de concentrations données en TEQOMS et I.TEQ					

Tableau 60 : Niveaux de dépôts atmosphériques totaux de PCDD/F (INERIS, 2012)(52)



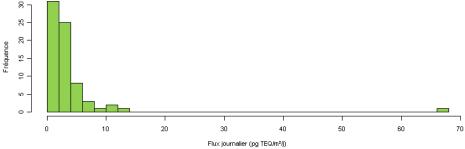


Figure 10 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour les PCDD/Fs (INERIS, 2012)⁽⁵²⁾

Glossaire figure 10

Source ⇒ La jauge est située en proximité directe de l'UIOM (r < 100 m)

Impacté ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (100 m < r < 500 m)

Éloigné ⇒ La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m < r < 1 000 m)

Urbain ⇒ Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural ⇒ Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

PCDD/PCDFF

(100)Norme allemande VDI 2090

- « Ambient air measurement –
Deposition measurement of low
volatile organic compounds – Determination of PCDD/F deposition
» janvier 2001

Méthodes de mesure

Le suivi des PCDD/F dans l'air se fait principalement par des mesures des dépôts atmosphériques. Ces mesures sont réalisées par méthode manuelle. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

Jauges/collecteurs de dépôts atmosphériques(100)

Concernant les prélèvements de dépôts humides et de dépôts totaux de PCDD/F, il n'existe pas actuellement en France de norme. La norme allemande VDI 2090 permet d'établir une référence technique.

Le prélèvement des PCDD/F nécessite l'utilisation de jauges/collecteurs en verre occultées latéralement, afin de limiter la photodégradation des PCDD/F. Avant chaque exposition chaque jauge/collecteur est rincée au solvant (dichlorométhane), puis calcinée au four pour supprimer toute trace de PCDD/F. L'exposition est définie sur une période de 30 jours.

Après exposition, les jauges/collecteurs sont traitées dans leur intégralité par extraction par solvant. Des étalons marqués au carbone 13C sont ajoutés avant extraction et avant injection dans les chaînes d'analyses afin de déterminer le taux de réapparition des marqueurs ajoutés. Les rendements de récupération doivent être indiqués dans le rapport d'analyse joint en annexe du rapport de mesure. L'analyse des PCDD/F se fait par GC/HRMS. La limite de détection des PCDD/F doit être inférieure ou égale à 45 pg.m⁻².j⁻¹ (ou 4 pg I-TEQ.m⁻².j⁻¹). Actuellement les limites de détection peuvent atteindre 8 pg.m⁻².j⁻¹ (ou 1,5 pg I-TEQ.m⁻².j⁻¹) avec une limite inférieure à 1pg.m⁻².j⁻¹ pour chacun des congénères.

Ce système possède une bonne capacité à mesurer le dépôt sec particulaire (non gazeux) et les dépôts particulaires humides (gaz et particulaire) des PCDD/F.

Biosurveillance de la qualite de l'air(100)

Culture contrôlée de ray-grass⁽⁵⁸⁾

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration PCDD/F est dosée dans les tissus, exprimée en pgTEQ.g-1 de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses (59)(60)

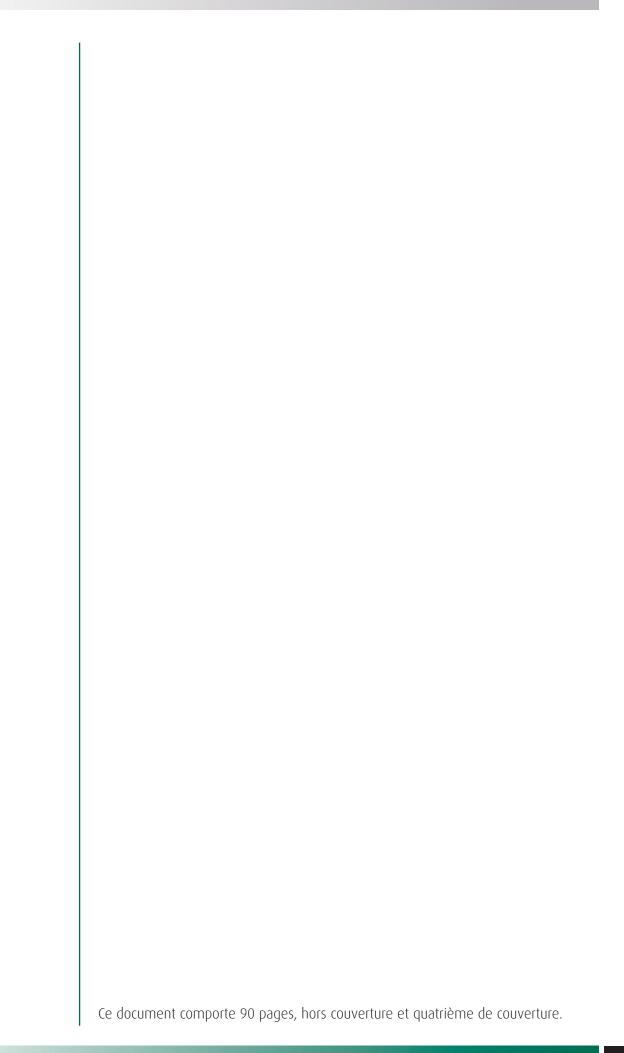
L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques...). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en en PCDD/F est dosée dans leurs tissus, exprimée en pgTEQ.g-1 de matière sèche.

PCDD/PCDF

Synthèse

Méthodes		Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Techniques analytiques	Limite de détection /quantification
Mesures intégrées	Dépôt atmosphérique collecteur de retombées	Norme allemande : VDI 2090	30 jours	GC/HRMS	Dans la norme (2001) : 45 pg.m².j¹, (4 pg I-TEQ.m².j¹) Capacité actuelle des laboratoires : 8 pg.m².j¹ (1.5 pg I-TEQ.m².j⁻¹)
Biosur-	Biosurveillance active par ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à 1 an	GC/HRMS	
veillance	Biosurveillance passive par lichens et mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904	De l'ordre du mois à 1 an	GC/HRMS	





maîtriser le risque pour un développement durable

Rédaction : Marc DURIF, INERIS - Direction des risques chroniques Parc Alata, BP2, 60550 VERNEUIL EN HALATTE - www.ineris.fr