



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie Benzène-HAP-métaux

**Bilan des mesures et perspectives pour la surveillance
du mercure dans l'air ambiant en France au titre de la
Directive Européenne**

Décembre 2010

Programme 2010

FABRICE MARLIÈRE





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDTL et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Bilan des mesures et perspectives pour la surveillance du mercure dans l'air ambiant en France au titre de la Directive Européenne

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrieologie Benzène-HAP-métaux

Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2010

Fabrice MARLIERE

Ce document comporte 43 pages (hors couverture et annexes)

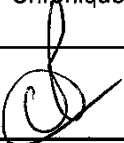

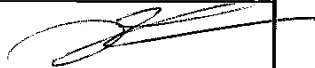
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	E. LEOZ	N. ALSAC
Qualité	Ingénieur de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
REMERCIEMENTS	10
1. INTRODUCTION	11
2. GENERALITES	11
2.1 production	11
2.2 Espèces chimiques et propriétés	12
2.3 cycle du mercure	13
2.4 toxicité du mercure	15
2.5 sources d'émissions	16
3. EMISSIONS ATMOSPHERIQUES	17
3.1 Bilan national.....	17
3.2 Localisation des sources	19
4. RETOUR D'EXPERIENCE	24
4.1 campagnes du LCSQA/INERIS.....	25
4.1.1 site de proximité industrielle (UIOM et cimenterie)	26
4.1.2 site urbain	27
4.1.3 sites de proximité industrielle (industrie du chlore)	28
4.1.4 Bilan.....	30
4.2 Campagnes AASQA.....	31
4.2.1 Sites chloriers	31
4.2.2 autres sites	36
4.3 Bilan	38
5. EXIGENCES DE LA DIRECTIVE 2004/107/CE	38
5.1 généralités.....	38
5.2 Implantation.....	39
5.3 objectifs de qualité des données	39
5.4 conclusion	40
6. EXIGENCES DES NORMES	40
6.1 le mercure gazeux total(TGM).....	40

6.2 les dépôts.....	41
7. PRECONISATIONS.....	41
7.1 Mercure gazeux.....	41
7.2 Dépôts de mercure.....	43
8. LISTE DES ANNEXES	43

RESUME

D'une manière générale, il est admis que les émissions anthropogéniques représentent entre 50 et 70 % du mercure total émis dans l'atmosphère¹.

En 2009, toutes sources confondues, les émissions atmosphériques de mercure s'élèvent en France à 3,9 t avec pour principaux contributeurs les activités industrielles suivantes² :

- 1 - Chimie 24 %
- 2 - Minéraux non métalliques, matériaux de construction 16 %
- 3 - Autres secteurs de la transformation d'énergie 15 %
- 4 - Traitement des déchets 14 %
- 5 - Métallurgie des métaux ferreux 5,5 %

Les niveaux de concentrations³ du mercure gazeux généralement observés au niveau mondial sont :

2 - 10 ng/m³ en milieu rural.

10 - 20 ng/m³ en milieu urbain.

>20 ng/m³ et jusqu'à plusieurs centaines de ng/m³ pour les sites industriels.

On notera que l'INERIS a retenu et pris en compte la valeur toxicologique de référence du mercure élémentaire de 30 ng/m³ pour l'évaluation du risque sanitaire par inhalation⁴.

Les campagnes effectuées par le LCSQA/INERIS et les AASQA entre 1999 et 2009 ont pour la plupart mis en évidence l'impact des sites d'exploitation sources d'émission de mercure sur le niveau de pollution atmosphérique et d'exposition des populations. Pour les sites les plus contaminés, elles ont permis d'engager de nouvelles campagnes de confirmation ou d'approfondissement des observations effectuées.

Il en ressort que :

- Les niveaux de fond nationaux sont similaires aux valeurs observées en Europe.
- La moyenne des concentrations par campagne est comprise pour la plupart d'entre elles entre 1 et 5 ng/m³ (sauf sites chloriers).
- Dans certains cas, on note la présence de pics ponctuels voire multiples (industries du chlore, fonderies) qui peuvent conduire au dépassement de la VTR du mercure élémentaire sur la durée de la campagne de mesures.

¹ source Evaluation mondiale du mercure PNUE 2002

² extraits du rapport CITEPA 2010 - Emissions dans l'air en France - Substances relatives à la contamination par les métaux lourds, et INERIS - Portail Substances Chimiques – Fiche Mercure

³ Ambient air pollution by mercury – Position Paper de 2001

⁴ Valeur Toxicologique de Référence pour une exposition vie entière hors population à risque – sources OEHHA 2008, et INERIS - Portail Substances Chimiques – Fiche Mercure

On aura noté que les informations disponibles dans IREP se limitent aux installations émettrices dépassant le seuil réglementaire d'émission de 10 kg/an, et ne constituent pas un unique moyen pour identifier les sources au niveau national. Le comportement anormal d'un analyseur d'ozone par rapport à d'autres instruments de même type soumis au même contexte de mesure peut constituer un indice sur la proximité d'une source.

Les études engagées ont enfin permis d'identifier l'activité de démantèlement d'un site chlorier comme source potentielle. Il conviendra à l'avenir d'intégrer cette information dans la perspective de la mutation technologique prochaine des sites chloriers vers le procédé à membrane.

L'ensemble de ces éléments de réflexion, associés aux exigences de la 4^{ème} Directive-fille et des normes EN 15852 et EN 15853, nous conduisent aux recommandations ci-dessous :

- La surveillance du mercure doit mettre en œuvre un système de mesure automatique fonctionnant sur le principe de la CVAFS, de la CVAAS ou de l'AAS Zeeman (norme EN 15852).
- L'article 9 de la 4^{ème} Directive-fille demande l'implantation d'une station de fond pour 100 000 km². Dans ces conditions, la surveillance serait à mettre en place sur les 6 plateformes rurales de fond nationales.
- Les autres typologies de site, industrielle notamment, ne font pas l'objet de recommandations dans la Directive si ce n'est dans l'annexe III traitant de la macro-implantation. Au regard des conclusions des multiples campagnes de mesures réalisées sur le territoire français, il apparaît nécessaire d'étendre le dispositif de surveillance aux sites urbains et aux sites de proximité industrielle. Il est donc proposé dans un premier temps de procéder à des campagnes de mesures préliminaires au voisinage de sources industrielles. Pour ce faire, les éléments d'informations regroupés dans les bases de données IREP et BDREP sont à intégrer dans le processus d'identification et de sélection des sources à investiguer en terme de contribution à la pollution atmosphérique et donc à l'exposition des populations. On rappellera que la plupart des sources ayant conduit à des concentrations élevées en mercure sont d'origine diffuse. La connaissance des DREAL et des AASQA de la couverture industrielle régionale constitue également un élément déterminant dans l'identification des sources potentielles.
- La surveillance de ces sites est à réaliser durant 2 mois par an répartis sur des périodes représentatives du fonctionnement et du profil d'émission de l'exploitation visée. On optera pour un suivi en 2 campagnes, l'une d'été l'autre d'hiver afin d'intégrer les variations et tendances saisonnières.

- Compte-tenu de la valeur toxicologique de référence de 30 ng/m³ pour l'exposition « vie entière » des populations, il conviendra de reconduire la surveillance des sites concernés lorsque la concentration moyenne calculée lors des campagnes préliminaires dépassera ce seuil. Le cas échéant, cette surveillance pourra être étendue au-delà de 2 mois/an afin d'affiner l'estimation du niveau d'exposition de la population. Le cas échéant, lorsque des actions correctives seront demandées par les DREAL, ces campagnes complémentaires permettront d'apprécier l'influence de l'application des MTD dans les exploitations concernées sur le niveau d'exposition des populations.
- Il est recommandé de coupler la surveillance du mercure dans les dépôts à celle du mercure gazeux, la durée totale des campagnes devant être de 4 mois par an minimum, découpés en périodes de 1 à 4 semaines. En pratique, elle demande un échantillonnage doublé voire triplé afin d'écarter les valeurs aberrantes obtenues lors de la contamination d'un échantillon, et la mise en œuvre de collecteurs dédiés au mercure ou fonctionnant en décalé par rapport aux autres métaux. Cette surveillance est à mettre en place sur les 6 sites de mesures rurales nationales, puis lors des campagnes préliminaires dans le cas des autres types de sites.

REMERCIEMENTS

Le LCSQA/INERIS remercie AIRPARIF, l'ASPA, ATMO-PICARDIE, ATMO NORD/PAS-DE-CALAIS, ATMO Rhône-Alpes, ATMO PACA et AIRMORMAND pour la mise à disposition des données de leurs campagnes de mesures respectives.

1. INTRODUCTION

La directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004 préconise la mise en place dans les états membres d'une surveillance du mercure dans l'air ambiant.

Contrairement aux autres polluants couverts par cette directive, le mercure ne présente pas de valeur cible associée ni de seuils d'évaluation destinés à servir de base à une phase d'évaluation préliminaire pour la mise en place d'une surveillance.

Plus récemment, en complément des exigences réglementaires européennes, la circulaire du ministère de l'environnement en date du 23 mars 2009 à destination des préfetures concernées demande la réalisation de campagnes de mesures au voisinage d'industries de production de chlore.

Enfin, les travaux de normalisation CEN ont abouti en 2010 à la diffusion de normes décrivant les méthodes à employer pour la mesure du mercure gazeux total et des dépôts de mercure dans l'air ambiant.

Dans ce contexte, le LCSQA/INERIS, fort de son expérience construite depuis une dizaine d'années par :

- des travaux d'évaluation d'analyseurs de mercure gazeux,
- de multiples campagnes de mesures du mercure gazeux réalisées sur sites divers⁵,
- la veille scientifique engagée et le soutien technique apporté aux AASQA dans leurs campagnes de mesures depuis 2002,
- la participation dès 2006 aux travaux du CEN TC264/WG25 dédiés à la rédaction des normes européennes de détermination du mercure dans l'air ambiant,

propose de contribuer à la réflexion sur la mise en place d'une surveillance nationale par l'élaboration de recommandations.

Ce document s'attachera à présenter les données générales disponibles, un bilan des campagnes de mesures réalisées par le LCSQA/INERIS et les AASQA, et une lecture des normes européennes et de la 4^{ème} directive-fille.

2. GENERALITES⁶

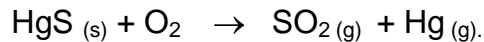
2.1 PRODUCTION

A l'état naturel, le mercure se trouve essentiellement sous la forme minérale de sulfure rouge HgS, solide appelé cinabre. C'est un élément peu abondant, assez disséminé, qui représente 0,5 ppm (0,5 mg/kg) de la croûte terrestre.

⁵ cf rapports INERIS « Mercure dans l'air ambiant : évaluation d'analyseurs et campagnes de mesures - DRC EQ2A-FMr-20883-cr-155/99, décembre 1999 », « Mercure dans l'air ambiant : campagnes de mesures - INERIS DRC 01 23452-AIRE-568-FMr, décembre 2000 », « Métaux – Mercure : rapport final INERIS DRC 02 39266-AIRE-782-FMr, décembre 2002 »

⁶ sources : Position Paper 2001, Evaluation mondiale du mercure PNUE 2002, Mercure et ses dérivés INERIS- Portail Substances Chimiques 2010, Rapport d'information n° 261 - Sénat 2000-2001, Inventaire des émissions - CITEPA 2010, Données Hg - Société chimique de France 2009

Le mercure à l'état natif Hg° est rare, il est obtenu industriellement par grillage du cinabre à 350°C selon la réaction :



Les vapeurs de mercure sont ensuite condensées à $30\text{-}40^\circ\text{C}$. Le mercure à l'état liquide est purifié par voie chimique, électrochimique ou par distillation en fonction du degré de pureté souhaité.

La production mondiale de mercure était de 4700 t/an dans les années 90 et n'est plus que de 1400 t/an en 2006. En Europe, les activités utilisant le mercure sont largement alimentées par le recyclage de mercure usagé, le complément étant issu de stocks de la plus grande mine au monde situé en Espagne. Le principal producteur mondial aujourd'hui est la Chine.

2.2 ESPECES CHIMIQUES ET PROPRIETES

Le mercure rencontré dans l'environnement peut être classé en quatre familles :

- le mercure élémentaire Hg°
- les composés inorganiques (HgX_2 , HgO , etc...)
- les composés mixtes (RHgX)
- les composés organiques (RHgR')

où X symbolise un halogène (le plus souvent un atome de chlore), R et R' des chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées.

Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante. Ce liquide blanc argenté, brillant, est très dense ($d=13.6$)

Il possède huit isotopes naturels de nombre de masse 196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204; il existe de nombreux isotopes artificiels.

C'est le plus volatil de tous les métaux, ce qui se traduit par une valeur de pression de vapeur saturante (P_{vs}) égale à 0,16 Pa (à 20°C) particulièrement élevée pour un métal.

C'est le seul élément, en dehors des gaz rares, qui donne une vapeur monoatomique à des températures relativement basses. La vapeur de mercure élémentaire Hg° est incolore et inodore. A saturation, la concentration en mercure de la phase vapeur est de $13,4 \text{ mg/Nm}^3$ à 20°C .

Le spectre d'absorption du mercure présente une raie intense de résonance à **253,7 nm** utilisée en spectrophotométrie atomique dans le domaine de l'ultraviolet.

Le mercure Hg° est pratiquement insoluble dans l'eau mais son hydrosolubilité augmente avec la température.

A la température ambiante et en présence d'air sec, le mercure est un élément stable. Il n'est pas oxydé par l'air ou l'oxygène. En présence d'humidité, le métal s'oxyde lentement.

Le soufre et les halogènes se combinent facilement avec le mercure à température ambiante.

De nombreux métaux dont les métaux nobles sont solubles dans le mercure à température ambiante pour former un amalgame. Ainsi l'or et l'argent sont couramment utilisés pour la fixation du mercure par formation d'amalgames (pratique dentaire).

L'oxyde mercurique se présente sous forme de cristaux. Il est très peu soluble dans l'eau et se décompose en mercure et oxygène sous l'action de hautes températures ou de la lumière.

Le chlorure mercurique est facilement soluble dans l'eau. Les cristaux émettent des vapeurs dès la température ambiante.

Le sulfure mercurique est pratiquement insoluble dans l'eau.

Le sulfate mercurique s'hydrolyse dès son contact avec l'eau pour donner de l'acide sulfurique et un sulfate basique insoluble.

Les composés organomercuriels (R-Hg) sont liposolubles tandis que les dérivés halogénés (R-Hg-X) sont plutôt hydrosolubles.

Si le mercure élémentaire et le chlorométhylmercure sont omniprésents dans l'atmosphère, le diméthylmercure se rencontre essentiellement au niveau des décharges et stations d'épuration.

2.3 CYCLE DU MERCURE

Le mercure atmosphérique est essentiellement présent sous forme de vapeur, le mercure métallique Hg^0 représentant plus de 90%.

Le mercure particulaire ne représente au mieux que 10 % du mercure total présent dans l'air ambiant.

Etant donné la très forte proportion que représente la phase vapeur du mercure atmosphérique, celle-ci circule librement autour de la planète. Le temps de résidence troposphérique du mercure métallique est de quelques mois à deux ans. La phase particulaire, plus sensible aux retombées sèches et humides, ne demeure dans l'atmosphère que quelques jours à quelques semaines.

La figure 1 présentée ci-après illustre de manière très simplifiée les transferts du mercure vers les différents milieux.

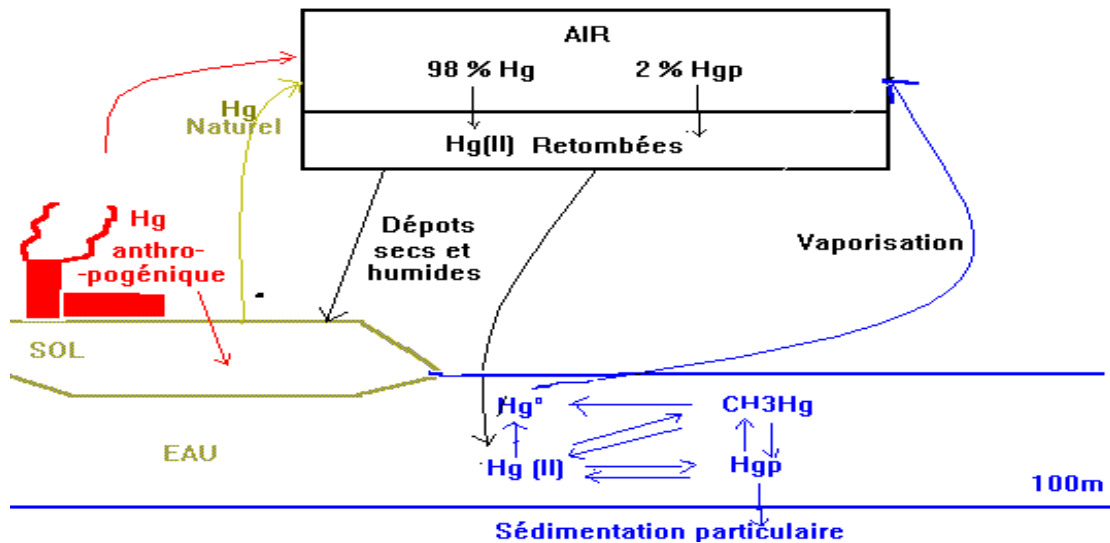
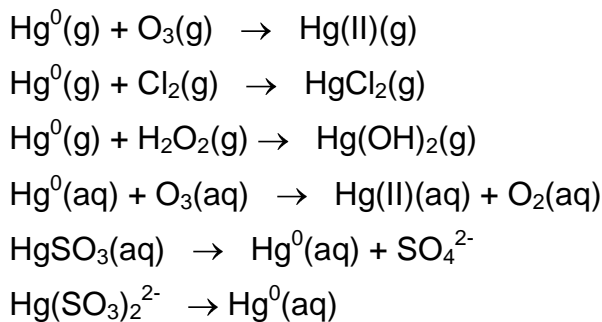


Figure 1 : Cycle global du mercure

La chimie atmosphérique du mercure est complexe car elle met en jeu des réactions dans les phases gazeuse et liquide. Dans la phase gazeuse, l'oxydation du mercure métallique est essentiellement due à l'action de l'ozone, du chlore, de l'eau oxygénée, et du rayonnement solaire. Dans la phase aqueuse, la réaction d'oxydation avec l'ozone est plus rapide. Ces réactions conduisent à la formation de Hg^{2+} qui est rapidement intégré au processus de précipitations. Inversement, les réactions de réduction des sulfites tendent à prolonger le temps de résidence du mercure dans l'atmosphère. L'ensemble de ces réactions atmosphériques sont listées ci-dessous:



Le mercure oxydé est transféré par précipitation sur les sols (1/3) ou dans l'eau (2/3) pour y subir des réactions de réduction ou de méthylation. Ces réactions sont réalisées par voies enzymatiques. La méthylation du mercure conduit aux méthylmercure et diméthylmercure qui s'accumulent alors tout au long de la chaîne alimentaire via les espèces aquatiques. La déméthylation et la réduction ramènent au mercure métallique qui peut alors s'échapper dans l'atmosphère. On notera que la spéciation du mercure ainsi que les conditions de concentration, de pH et de température de l'eau, d'humidité de l'air, sont des facteurs qui influent sur l'évaporation du mercure vers l'atmosphère.

2.4 TOXICITE DU MERCURE

Chez l'homme, comme chez l'animal, le mercure métallique (Hg_0) est essentiellement absorbé par voie pulmonaire. Le mercure inorganique est très peu absorbé par voie pulmonaire. De manière générale, chez l'homme, le mercure métallique et le mercure inorganique présentent un faible taux d'absorption par voie orale et encore plus faible par voie cutanée. Enfin, les sels mercuriques (Hg^{2+}) sont plus facilement absorbés que les sels mercurieux (Hg^+). Le mercure organique, est absorbé plus facilement par voie orale. Quelle que soit la forme de mercure considérée, il est distribué dans tout l'organisme, mais se retrouve préférentiellement au niveau des reins, du foie et du cerveau.

Le métabolisme du mercure a lieu au niveau des poumons, des hématies, du foie et du cerveau. Le mercure de manière générale subit au sein des organes où il se situe un cycle d'oxydo-réduction. Le mercure élémentaire et le mercure inorganique sont éliminés principalement par les urines et les fécès, et une plus faible quantité par la respiration et par les sécrétions. La toxicocinétique des composés organiques du mercure, avec en particulier le méthylmercure, montre que l'absorption de ce sel est plus importante que pour les composés inorganiques. La distribution au sein de l'organisme se fait de manière homogène dans tous les tissus, avec toutefois une présence plus élevée au niveau des reins. Les sels organiques de mercure sont transformés en ions mercuriques divalents et sont par conséquent largement excrétés au niveau des fécès. Le mécanisme d'action toxique du mercure est fortement lié à sa capacité à se fixer sur les groupements sulfhydryls et consécutivement à l'induction de nombreux dysfonctionnements cellulaires.

Chez l'homme, les deux principaux organes cibles du mercure élémentaire et du mercure inorganique sont le système nerveux central et le rein. Ainsi, les principaux symptômes d'hydrargyrisme chronique (intoxication par le mercure) sont d'ordre neurologique comme des troubles de la psychomotricité, des troubles cognitifs et des modifications de la personnalité (comme de l'irritabilité, de l'anxiété). Le mercure atteint également les reins (lésions glomérulaires et tubulaires) et induit une protéinurie. Enfin, il est également observé des troubles cardiovasculaires (tachycardie, hypertension artérielle), respiratoires, hépatiques et immunologiques.

Le mercure organique atteint essentiellement le cerveau, avec des paresthésies, un malaise général, des modifications et des troubles sensoriels. Le méthylmercure induit la maladie de Minamata avec l'apparition de troubles neurologiques sévères. Le mercure organique provoque également des atteintes rénales.

Le caractère cancérigène du mercure et de ses composés n'est pas avéré, de même que son caractère génotoxique

Il a clairement été montré un effet reprotoxique du mercure et du méthylmercure. En effet chez l'homme une exposition au mercure peut provoquer des avortements spontanés et des malformations (téatogénicité). Des troubles neurocomportementaux peuvent apparaître lorsque les mères sont exposées au méthylmercure.

La littérature nous fournit quelques valeurs estimées de la toxicité :

- la valeur moyenne d'exposition (VME), correspondant à la concentration maximale d'exposition durant le temps de travail (8h/jour ou 40h/sem) est de 50 µg de Hg/Nm³ (pour le mercure élémentaire Hg⁰), de 100 µg de Hg/Nm³ pour le mercure minéral c'est à dire Hg(II)), et de 10 µg/m³ pour le mercure organique.
- l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2000) recommande une valeur guide en moyenne annuelle de 1 µg de Hg/Nm³ pour le mercure élémentaire, et de 2 µg de Hg/Nm³ pour le mercure minéral. Ces valeurs sont tirées de la valeur LOAEL pour l'apparition d'effets infra-cliniques sur le rein affecté d'un coefficient de sécurité de 20.
- la valeur toxicologique de référence, revue en 2008 par l'OEHHA, est de 30 ng/m³ de Hg élémentaire et composés inorganiques pour une exposition continue par inhalation de la population générale.

On rappellera que la gamme de concentration dans l'air ambiant est le nanogramme par m³ et que les niveaux généralement observés au niveau mondial sont :

2 - 10 ng/m³ en milieu rural.

10 - 20 ng/m³ en milieu urbain.

>20 ng/m³ et jusqu'à plusieurs centaines de ng/m³ pour les sites industriels.

2.5 SOURCES D'EMISSIONS

Les estimations des sources naturelles et anthropiques du mercure dans l'atmosphère sont difficiles à appréhender du fait de l'incertitude liée à la détermination des facteurs d'émissions et au caractère sporadique des émissions naturelles. En 1988, les estimations des émissions naturelles mondiales étaient estimées à 6000 tonnes, alors que les émissions anthropiques étaient estimées à 1000 tonnes. Globalement, les émissions naturelles peuvent être évaluées entre 2500 et 150 000 tonnes par an.

D'une manière générale, il est admis que les émissions anthropogéniques représentent entre 50 et 70 % du mercure émis.

Les sources naturelles sont :

- les éruptions volcaniques
- les feux de forêts
- l'érosion naturelle
- l'évaporation à la surface des eaux

Les sources anthropogéniques sont plus nombreuses :

- rejets d'unités d'incinération
- rejets des centrales thermiques (charbon)
- rejets de l'industrie métallurgique (fonderies)
- lampes fluorescentes (tubes néon, lampes halogènes et fluocompactes)
- thermomètres, thermostats, batteries

- amalgames dentaires (préparations)
- fabrication de substances fongicides
- industrie pharmaceutique
- industrie chlore-alcali (cathode de mercure)
- industrie des peintures (pigments)
- industrie chimique (catalyseurs)

3. EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

3.1 BILAN NATIONAL

Les données nationales pour la période 1990 à 2009 sont accessibles au travers des inventaires d'émissions du CITEPA. Le graphiques ci-dessous illustrent l'évolution des émissions et des principales contributions sur la période.

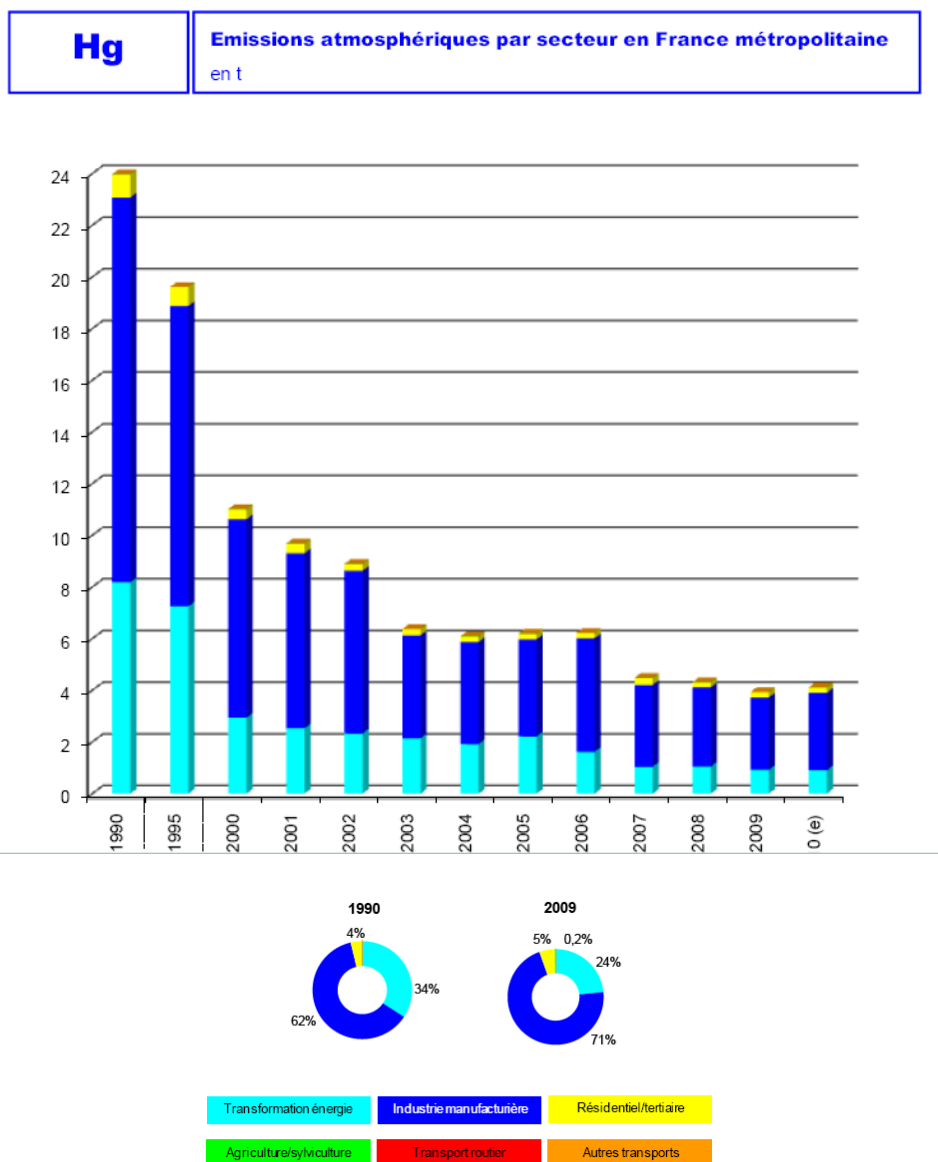


Figure 2 : Evolution des émissions de mercure

En 2009, toutes sources confondues, les émissions de mercure s'élèvent à 3,9 t et proviennent de 2 contributions majeures :

- L'industrie manufacturière (71,2 %) avec
 - o le sous-secteur de la chimie (31,8 % des émissions du secteur) dont celui de la production de chlore (19% des émissions du secteur),
 - o le sous-secteur des minéraux non métalliques et matériaux de construction (23%) et en particulier les cimenteries (11,6%),
 - o le sous-secteur du traitement des déchets (18,8% des émissions du secteur) en particulier les déchets industriels.
- la transformation d'énergie (23,4%) avec :
 - o près de 57 % provenant du sous-secteur des autres transformations d'énergie, plus particulièrement lié à l'incinération des ordures ménagères avec récupération d'énergie. Toutefois, on observe une baisse importante (-88,8%) de quelques 7,3 tonnes sur ces 20 dernières années du fait de la mise en conformité des incinérateurs d'ordures ménagères (UIOM) avec les arrêtés du 25/01/1991 et du 20/09/2002, l'interdiction d'emploi du mercure dans les piles et les thermomètres médicaux, l'optimisation du tri sélectif et enfin l'amélioration des procédés de la production de chlore.

Le secteur résidentiel/tertiaire ne représente que 5,2% des émissions en métropole.

Les différents sous-secteurs contributeurs aux émissions nationales se classent selon les rangs suivants :

- 1 - Chimie 24 %
- 2 - Minéraux non métalliques, matériaux de construction 16 %
- 3 - Autres secteurs de la transformation d'énergie 15 %
- 4 - Traitement des déchets 14 %
- 5 - Métallurgie des métaux ferreux 5,5 %
- 6 - Chauffage urbain 3,8 %
- 7 - Résidentiel 3,8 %
- 8 - Agro-alimentaire 3,3 %
- 9 - Production d'électricité 3,3 %
- 10 - Raffinage pétrole 3,1 %
- 11 - Autres industries manufacturières 2,6 %

Cette répartition a peu évolué depuis 1990.

Dans les prochaines années, les émissions dans l'air vont continuer à baisser de par le nouveau plan national santé environnement (PNSE 2) prévu par le Grenelle de l'Environnement (réduction à l'horizon 2013 de 30 % de certains polluants dont le mercure), et l'interdiction des électrolyses à cathode de mercure entre 2013 et 2019 au profit du procédé à membrane.

3.2 LOCALISATION DES SOURCES

La localisation des sources d'émission est accessible via le site IREP (registre français des émissions polluantes) :

<http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/>

qui répertorie les industriels soumis à autorisation et enregistrement dont le niveau des émissions dans l'air est supérieur au seuil réglementaire de 10 kg/an. Dans ces conditions, IREP annonce un total des émissions en 2009 de 2479 kg/an. Une requête cartographique permet de recenser 72 établissements pour l'année 2009 qui se répartissent géographiquement de la manière suivante (figure 3) :

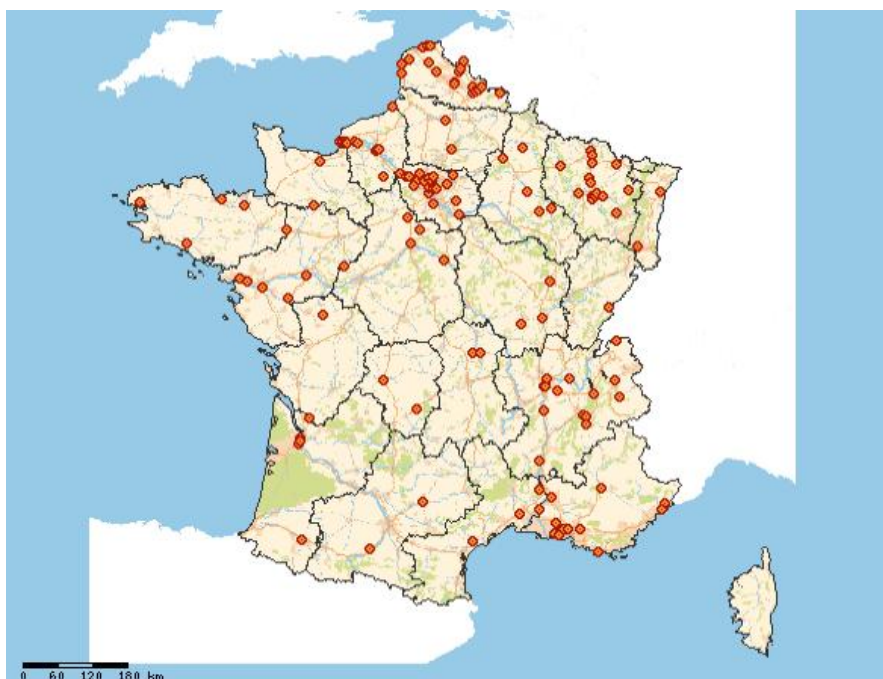


Figure 3 : Implantation des installations émettrices (IREP 2009)

La carte en ligne est interactive et permet de zoomer sur la localisation précise de chaque site et d'afficher l'identité de l'exploitant.

A titre indicatif, le tableau 1 ci-dessous regroupe les 20 établissements les plus émetteurs en 2009.

Numero Gidic Sigale	Nom Etablissement	Commune	Region	Designation APE	Nom Exploitant	Designation activite GIDIC	Masse émise
059.02685	SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	TAVAux	FRANCHE-COMTE	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base	SOLVAY ELECTROLYSE France	Chimie, parachimie, pétrole	219
068.04445	DRIMM	MONTECH	MIDI-PYRENEES	Traitement et élimination des déchets non dangereux	DRIMM	Décharges d'ordures ménagères	132
064.00942	ARKEMA	MARTIGUES	PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	ARKEMA	Industrie du chlore	130
064.00955	NAPHTACHIMIE	MARTIGUES	PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	NAPHTACHIMIE	Pétrochimie carbochimie organique	119
070.00720	Vale Manganèse France	GRANDE-SYNTHÉ	NORD-PAS-DE-CALAIS	Sidérurgie	Vale Manganèse France	Ferro-alliages, abrasifs	85
067.00433	Potasse et Produits Chimiques	THANN	ALSACE	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base	Potasse et Produits Chimiques	Industrie du chlore	75
061.02993	ARKEMA	JARRIE	RHONE-ALPES	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base	ARKEMA	Industrie du chlore	72
070.01004	CENTRE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE NOYELLES SOUS LENS	NOYELLES-SOUS-LENS	NORD-PAS-DE-CALAIS	Traitement et élimination des déchets non dangereux	INOVA FRANCE	Traitement de déchets urbains	68
070.00785	HOLCIM France - Cimenterie de Lumbres	LUMBRES	NORD-PAS-DE-CALAIS	Fabrication de ciment	HOLCIM France	Fabrication de chaux, ciment,	63
064.01052	ArcelorMittal FOS	FOS-SUR-MER	PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR	Sidérurgie	ArcelorMittal FOS	Sidérurgie, métallurgie, coke	60
070.00956	ARCELORMITTAL SITE DE DUNKERQUE	GRANDE-SYNTHÉ	NORD-PAS-DE-CALAIS	Sidérurgie	ARCELORMITTAL SITE DE DUNKERQUE	Sidérurgie, métallurgie, coke	54
068.02548	TEMBEC Saint-Gaudens	SAINT-GAUDENS	MIDI-PYRENEES	Fabrication de pâte à papier	TEMBEC Saint-Gaudens	Fabrication de pâte à papier	48
062.07853	SNET - Centrale Emile HUCHET	SAINT-AVOLD	LORRAINE	Production d'électricité	SNET (société nationale d'électricité et de thermique)	Centrales électriques thermiques	47
070.00750	RECYTECH sa	FOUQUIERES-LES-LENS	NORD-PAS-DE-CALAIS	Métallurgie du plomb, du zinc ou de l'étain	RECYTECH	Déchets et traitements	45
754.35775	Station du Grand Nancy située à MAXEVILLE	MAXEVILLE	LORRAINE	Collecte et traitement des eaux usées	VEOLIA EAU-COMPAGNIE GENERALE DES EAUX	Stations d'épuration urbaines	42
062.00067	EDF - Centre de Production Thermique EDF de BLENOD	PONT-A-MOUSSON	LORRAINE	Production d'électricité	EDF SA	Centrales électriques thermiques	42
065.06498	CRETEIL INCINERATION ENERGIE	CRETEIL	ILE-DE-FRANCE	Traitement et élimination des déchets non dangereux	CRETEIL INCINERATION ENERGIE	Traitement de déchets urbains	41
052.02511	CELSA FRANCE ACIERIE ATLANTIQUE	BOUCAU	AQUITAINE	Sidérurgie	CELSA FRANCE-ACIERIE DE L'ATLANTIQUE	Production d'acier brut, aciéries	40
061.03190	Trédi	SALAISE-SUR-SANNE	RHONE-ALPES	Traitement et élimination des déchets dangereux	Trédi	Incinération	40
064.01008	USINE CHIMIQUE DE L'AUBETTE	BERRE-L'ETANG	PROVENCE-ALPES-COTE D'AZUR	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base	COMPAGNIE PETROCHIMIQUE DE BERRE	Pétrochimie carbochimie organique	38

Tableau 1 : 20 établissements les plus émetteurs en 2009

Le tableau 2 ci-dessous présente le premier émetteur de chaque région en 2009.

Région	Nom de l'établissement	Emissions kg/an	Pourcentage	Activité
ALSACE	Potasse et Produits Chimiques	75	3.04	Chimie et parachimie
AQUITAINE	CELSA FRANCE ACIERIE ATLANTIQUE	40	1.61	Sidérurgie, métallurgie, coke
AUVERGNE	VICAT Usine de Créchy	12	0.48	Industries minérales
CENTRE	CHAUFFERIE ZUP DE MONTARGIS	30	1.21	Energie
CHAMPAGNE-ARDENNES	CIMENTS CALCIA - Usine de COUVROT	32	1.28	Industries minérales
FRANCHE-COMTE	SOLVAY ELECTROLYSE FRANCE	219	8.83	Non définie
HAUTE-NORMANDIE	SEDIBEX	36	1.44	Déchets et traitements
ILE-DE-FRANCE	CRETEIL INCINERATION ENERGIE	41	1.64	Déchets et traitements
LANGUEDOC-ROUSSILLON	CIMENTS CALCIA	25	0.99	Industries minérales
LORRAINE	SNET - Centrale Emile HUCHET	47	1.89	Energie
MIDI-PYRENEES	DRIMM	132	5.32	Déchets et traitements
NORD-PAS-DE-CALAIS	Vale Manganèse France	85	3.44	Sidérurgie, métallurgie, coke
PAYS-DE-LA-LOIRE	Lafarge ciments	31	1.27	Industries minérales
PICARDIE	SPCH	18	0.73	Chimie et parachimie
POITOU-CHARENTES	Ciments CALCIA	17	0.69	Industries minérales
PROVENCE-ALPES-COTE-D'AZUR	ARKEMA	130	5.24	Chimie et parachimie
RHONE-ALPES	ARKEMA	72	2.90	Chimie et parachimie

Tableau 2 : Principal émetteur de chaque région en 2009

Les données de IREP sont complétées par la base de données BDREP (gérée par l'INERIS et accessible sur demande) qui intègre l'ensemble des industriels déclarés quel que soit leur niveau d'émission dans l'air. Dans ces conditions, on dénombre plus de 300 établissements pour un total des émissions de 3020 kg/an. On en déduit que les « petits émetteurs » déclarés correspondent à un total de près de 500 kg/an.

Les données présentées ci-dessous sont issues de BDREP :

- Historique des émissions déclarées, valable à compter de 2005 compte-tenu de la mise en route de BDREP. Le nombre des émetteurs est tous milieux confondus (eau, air, sol).
- Répartition géographique des émetteurs déclarés en 2009, représentée par région. L'intensité de la couleur rouge est fonction du nombre de déclarants qui est précisé dans le rond vert.
- Répartition géographique des émissions déclarées en 2009, par région et en kg/an.

Mercurie et ses composés (Hg)

Seuils réglementaires :

	Mercurie et ses composés (Hg)
Seuil National	10 kg/an
Seuil Eprtr	10 kg/an

Ordre de grandeur des émissions déclarées en 2009 (en kg/an) :

Total	Minimum	Moyenne	Maximum	Emission Accidentele	Nombre de déclarants
3 020	0	7	219	1	439

Evolution des émissions déclarées (en kg/an) :

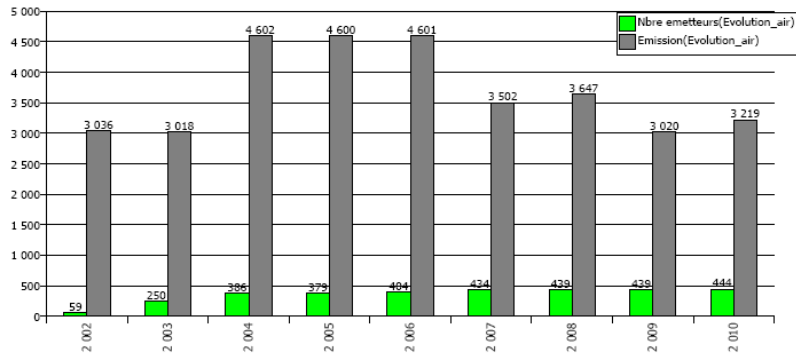


Figure 4 : Historique des émissions déclarées (eau, air, sol)

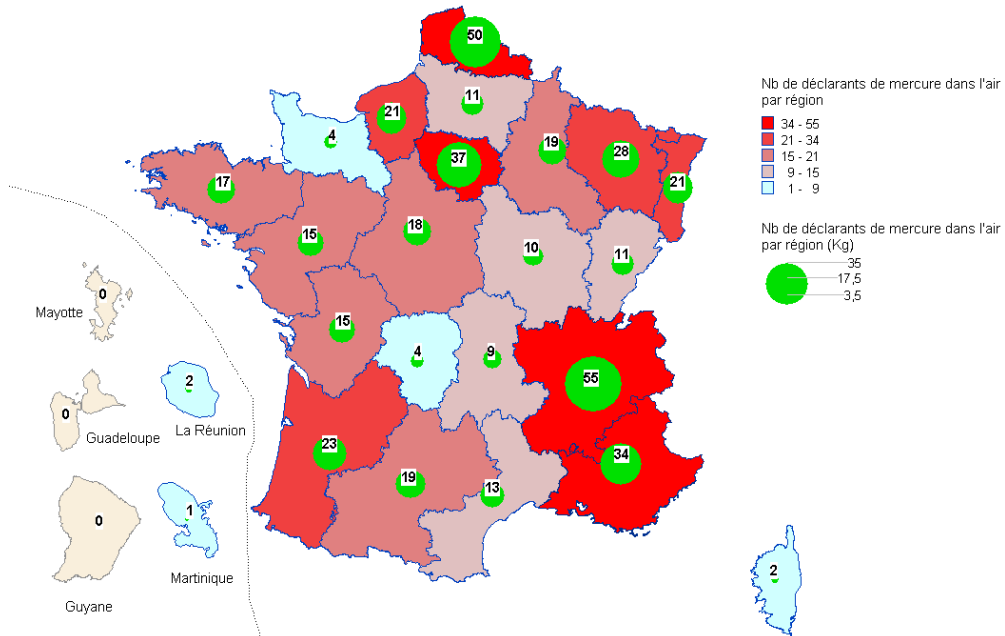


Figure 5 : Répartition géographique des déclarants en 2009

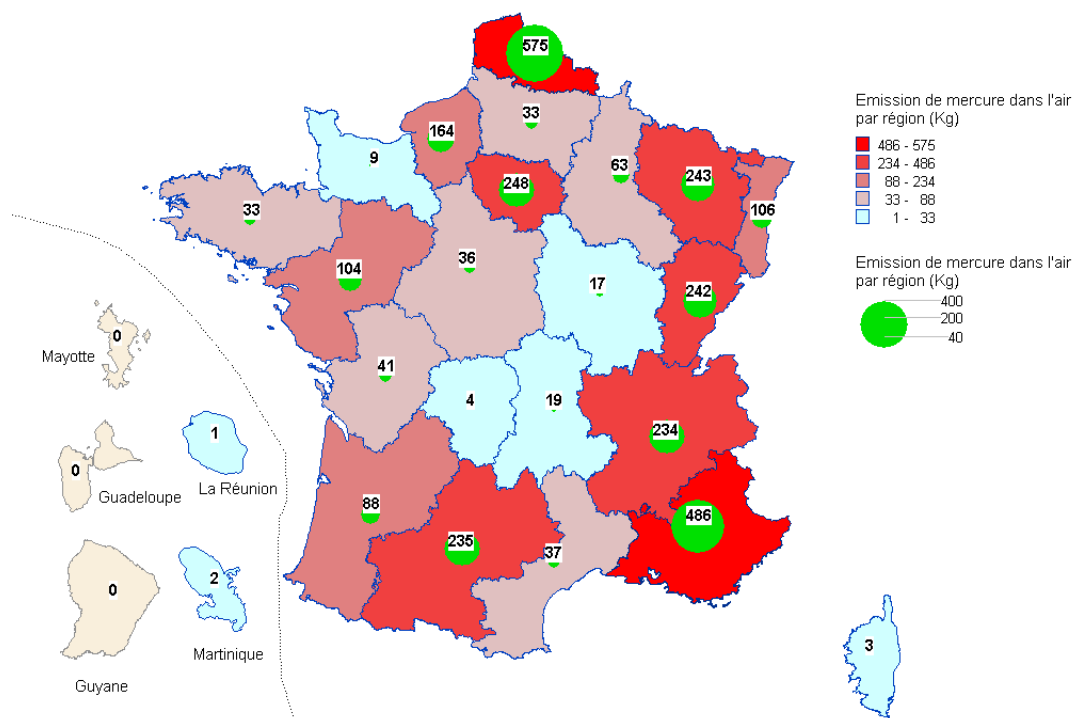


Figure 6 : Répartition géographique des émissions déclarées en 2009

Les éléments d'informations regroupés dans ces bases de données sont issus de mesures (contrôles réglementaires) ou d'estimation des émissions canalisées. Ils sont à intégrer dans le processus d'identification et de sélection des sources à investiguer en terme de contribution à la pollution atmosphérique et donc à l'exposition des populations. Pour autant, il convient de tenir compte du contexte local (densité de population et caractéristiques géographiques locales) et de ne pas négliger les petites installations qui peuvent être source d'émissions diffuses importantes.

A titre indicatif, le graphique ci-dessous illustre l'effectif de la population en fonction de son éloignement de la source d'émission pour les 20 sites mentionnés dans le tableau 1.

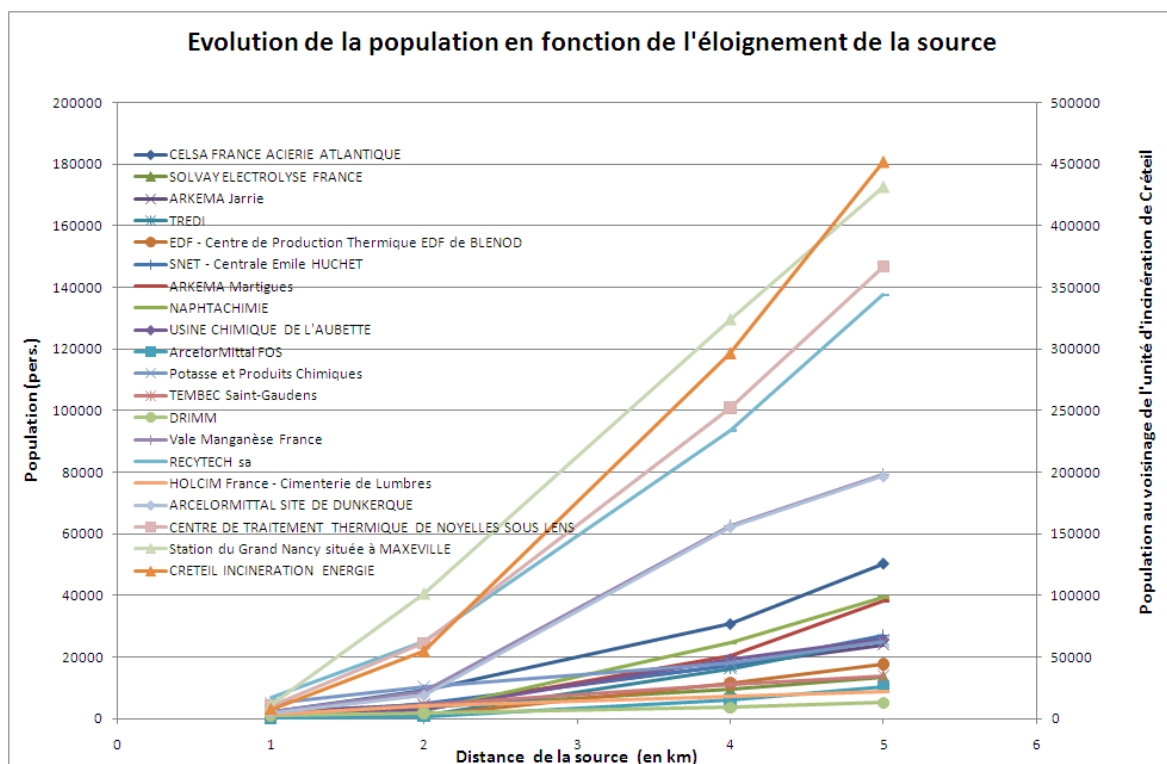


Figure 7 : Evolution des effectifs de la population au voisinage des 20 installations les plus émettrices en 2009

On note que 5 installations sont situées dans des zones où la population exposée dépasse les 60 000 personnes dans un rayon de 5 km. Parmi celles-ci, on signalera la situation particulière de l'UIOM de Créteil dont la densité de population environnante conduit à plus de 450 000 personnes potentiellement exposées. Pour autant, ces installations ne font pas partie de la liste des principaux émetteurs de chaque région. On relève également que la majorité des installations les plus polluantes sont situées dans des zones où la densité de population est moins importante et comprise entre 10 000 et 50 000 personnes.

4. RETOUR D'EXPERIENCE

La mesure du mercure dans l'air ambiant bénéficie d'un retour d'expérience s'appuyant sur les campagnes de mesures effectuées par le LCSQA/INERIS entre 1999 et 2003 puis 2009 d'une part, et sur celles effectuées par les AASQA en 2009 d'autre part.

Lors de ces campagnes différents analyseurs automatiques ont été utilisés :

- le TEKRA 2537 fonctionnant selon le principe de l'amalgamation/désorption thermique et une détection par fluorescence atomique de vapeur froide. Cet appareil a été évalué et acquis en 2000 par le LCSQA.
- le PSA Sir Galahad II, fonctionnant selon le principe de l'amalgamation/désorption thermique et une détection par fluorescence atomique de vapeur froide. Cet appareil a été évalué par le LCSQA en 2000.

- le Lumex RA 915 AM, fonctionnant par lecture directe de l'absorption atomique effet Zeeman du mercure, et testé par Atmo NPDC.

Ces appareils ont une gamme de mesure de 0 – 1500 ng/m³.

- le Lumex RA915+ (portable) testé par le LCSQA et plusieurs AASQA en 2009/2010, et fonctionnant également par lecture directe du signal d'absorption atomique à effet Zeeman. Sa gamme de mesure est de 0 – 20 000 ng/m³.

4.1 CAMPAGNES DU LCSQA/INERIS

Dans la période 1999-2003, le LCSQA/INERIS a réalisé 28 campagnes de mesures en collaboration avec de nombreuses AASQA afin d'identifier les principales activités émettrices, mais également de caractériser les profils de concentrations et les niveaux d'exposition des populations (cf rapports LCSQA « mercure dans l'air ambiant » 1999 à 2003). La durée des campagnes était de 1 à 2 semaines, au plus 3 semaines. Les sites investigués étaient de type :

- sites de fonds ruraux
- sites urbains
- sites de proximité industrielle en se basant sur les principales activités répertoriées par le CITEPA (UIOM, industrie chlore/soude, fonderie, recyclage de piles batteries, cimenterie).

En 2009, à la demande du ministère de l'environnement, l'INERIS a effectué une campagne de comparaison entre deux instruments dont les principes de mesure diffèrent (Tekran et Lumex) et a caractérisé l'influence de la distance à la source d'une unité de production de chlore par électrolyse⁷.

Quelques extraits de ces campagnes sont présentés ci-dessous sous forme de graphique afin de présenter les profils types rencontrés. Les concentrations affichées sont en ng/m³.

⁷ Arkema Jarrie)(cf rapport INERIS 2010 « campagne tripartite de mesures du mercure dans l'air ambiant autour du site ARKEMA de JARRIE » réf. DRC-10-106485-02956A

4.1.1 SITE DE PROXIMITE INDUSTRIELLE (UIOM ET CIMENTERIE)

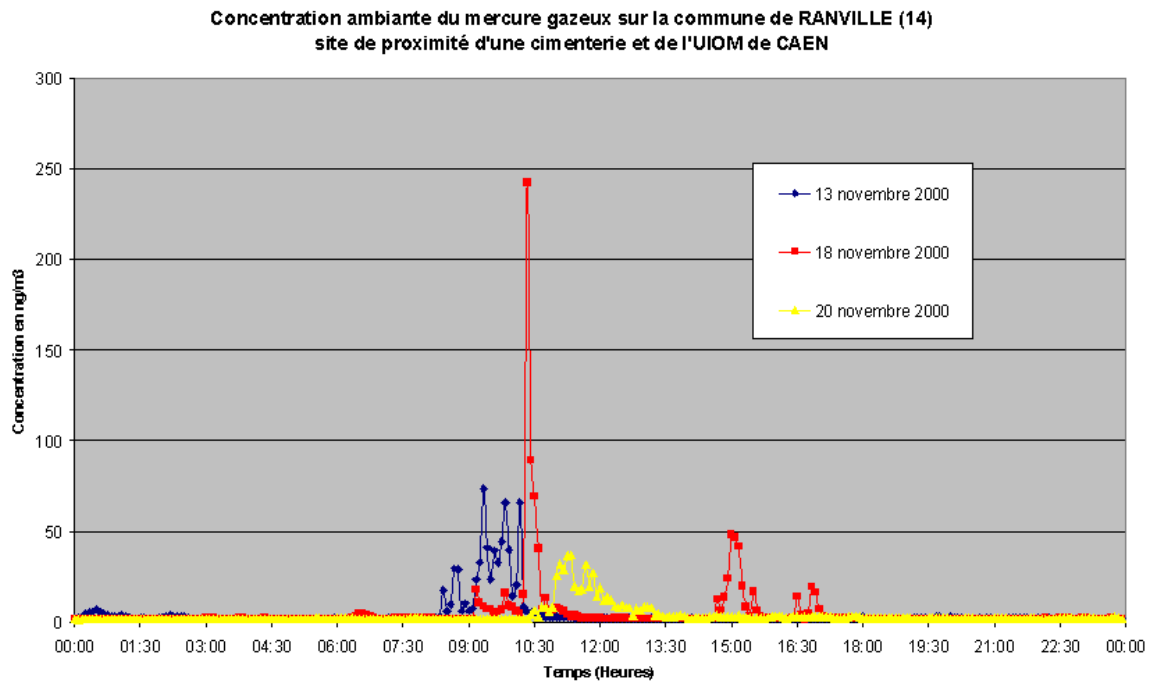


Figure 8

Les mesures faites à proximité d'une cimenterie et d'un UIOM montrent des rejets quotidiens ponctuels, uniquement en journée, à des niveaux de concentration qui se détachent très nettement du bruit de fond local pour atteindre jusqu'à 250 ng/m³ en pointe certains jours.

4.1.2 SITE URBAIN

Evolution des concentrations en mercure gazeux - site du Mans (urbain)

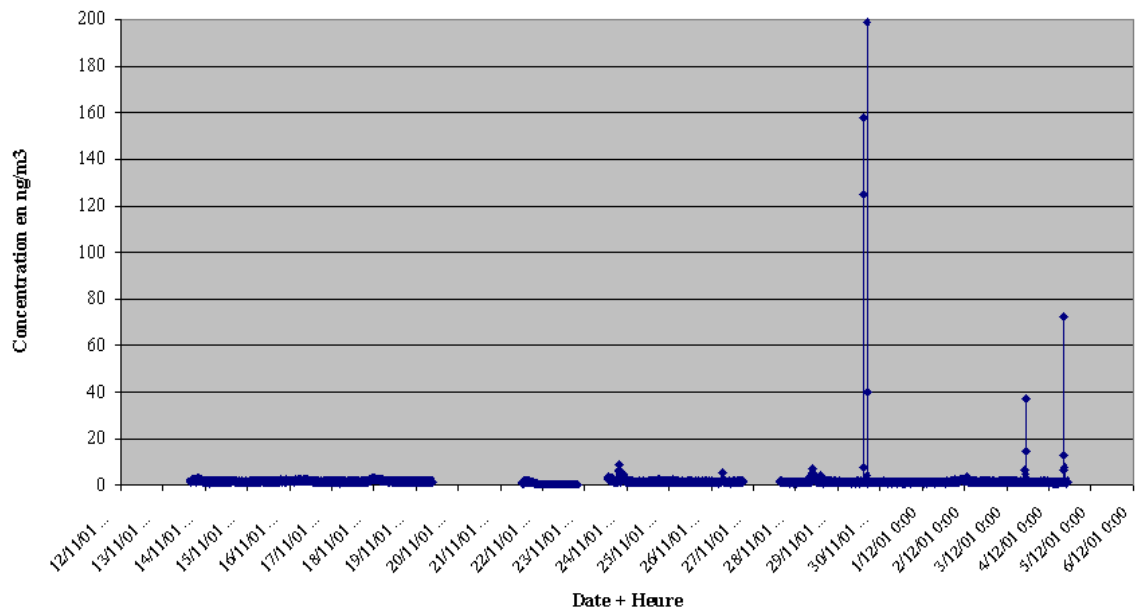


Figure 9

Les mesures effectuées sur ce site urbain, en l'absence de sources répertoriées, montrent principalement le niveau de fond urbain de la ville du Mans. On note cependant la présence de pics très ponctuels (1 point correspondant à 5 min) dont l'intensité indique la présence d'un émetteur proche. Dans ce cas de figure il conviendrait de passer en revue le tissu industriel local avec le concours de la DREAL afin d'identifier l'origine de l'émission.

4.1.3 SITES DE PROXIMITE INDUSTRIELLE (INDUSTRIE DU CHLORE)

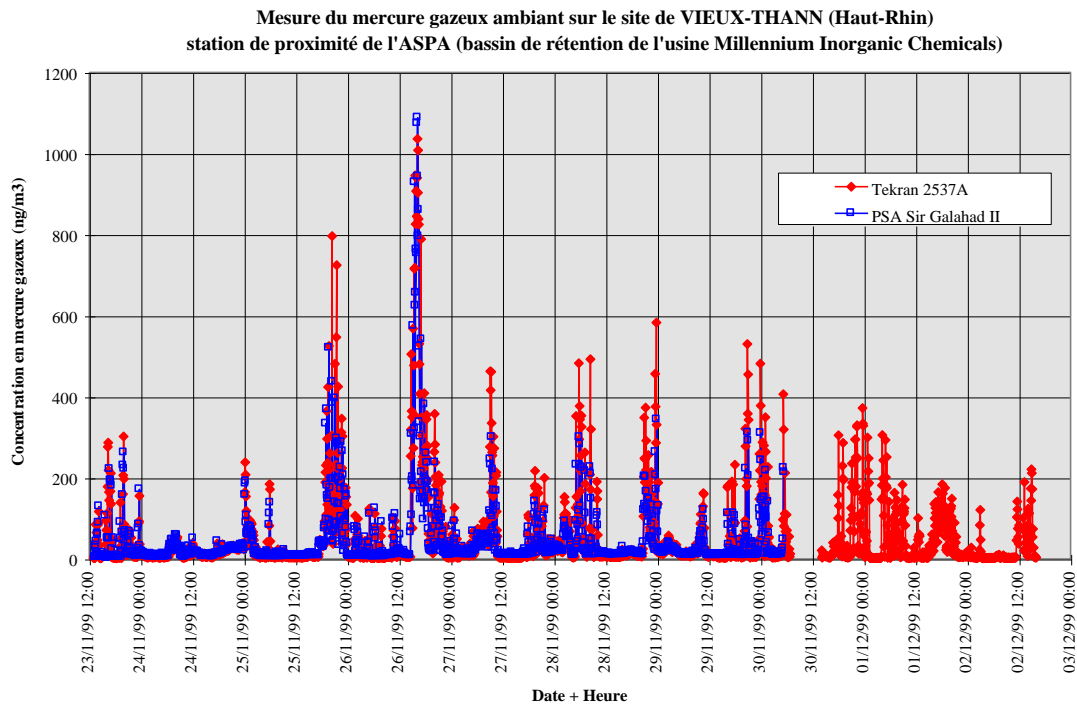


Figure 10

Réalisées à environ 500 m d'une unité de production chlore/soude, ces mesures montrent un profil d'émission par bouffées qui se produisent plusieurs fois par jour (Figure 10). Etant donné le niveau de concentration atteint (plusieurs centaines de ng/m³), elles indiquent également un niveau d'émissions diffuses élevé. Entre deux bouffées, le niveau de concentration revient à des valeurs proches du niveau de fond normal (quelques ng/m³).

Une seconde campagne effectuée dans l'environnement d'une autre unité de production chlore/soude sur de courtes périodes (3 jours) et à des distances amont/aval croissantes a fourni les résultats suivants (Figure 11) :

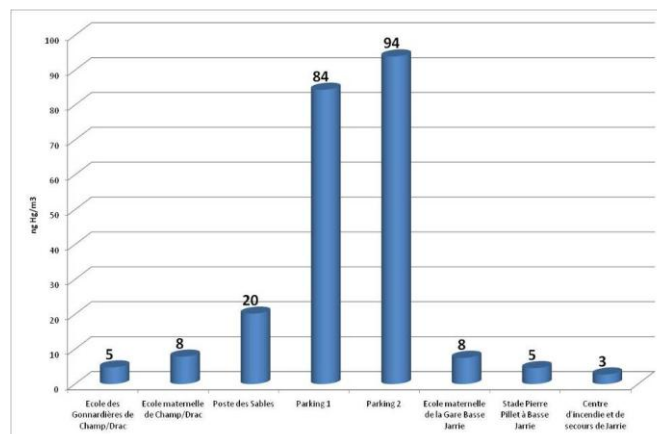


Figure 11 : Concentrations moyennes des différents sites sur 3 jours

C'est aux points « Parking » que les plus fortes concentrations (70 m sous le vent du site) ont été observées. On peut observer une décroissance rapide des concentrations en fonction de la distance dans l'axe des vents dominants. Au point « Poste des Sables », situé à 230 m de la salle d'électrolyse, on observe une baisse de 77% des concentrations par rapport au niveau mesuré au point « Parking ».

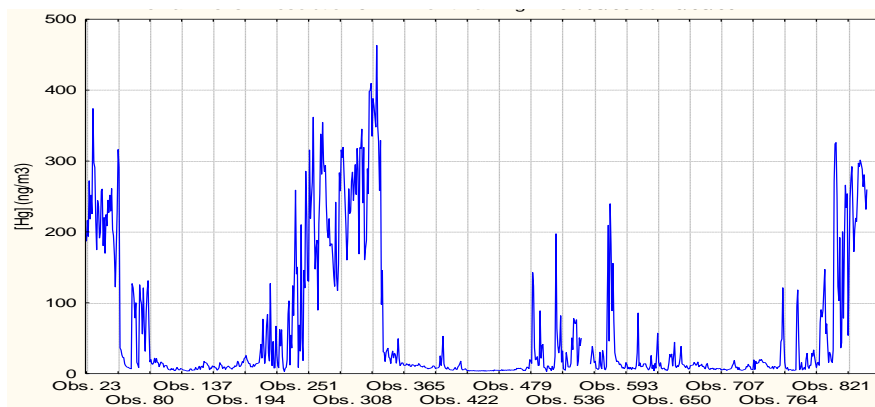


Figure 12 : Profil de concentration sur 3 jours à 70 m (parking 1) du site d'exploitation (concentration moyenne 84 ng/m³)

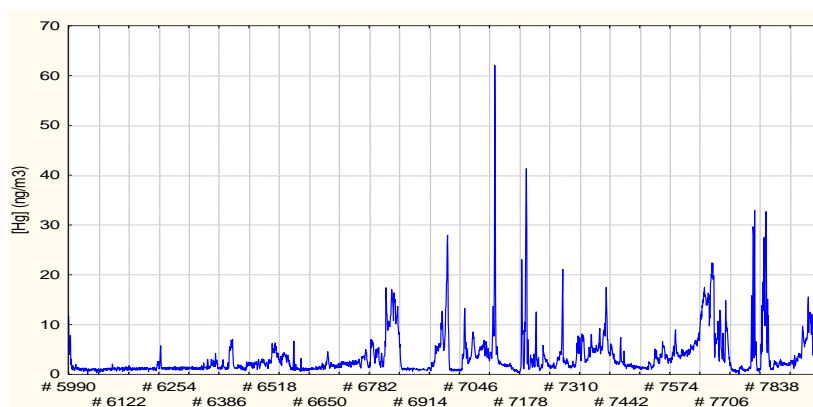


Figure 13 : Profil de concentration sur 3 jours à 1000 m (Ecole des Gonnardières - Champ/Drac) du site d'exploitation (concentration moyenne 5 ng/m³)

Des figures 12 et 13, on retire que les rejets de mercure gazeux présentent un profil similaire à celui observé lors de la première campagne menée en 2000 (Fig 14), avec de multiples pics plus ou moins intense suivis de périodes de faible teneur, proche du niveau de fond.

**Concentration ambiante du mercure gazeux sur la commune de JARRIE
site de proximité d'une usine chlore/soude**

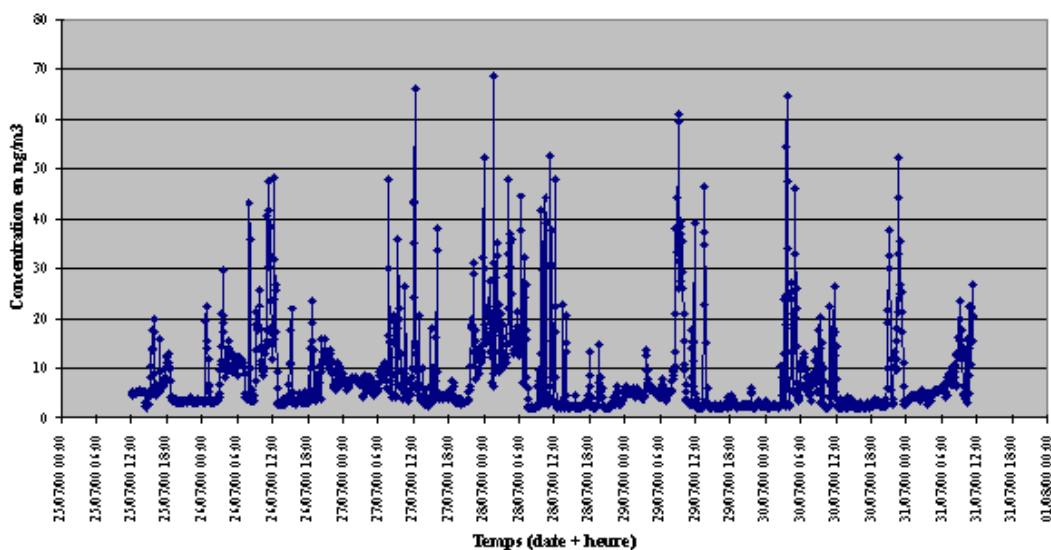


Figure 14 : Profil de concentration mesuré en 2000

4.1.4 BILAN

Le tableau ci-dessous reprend les principaux résultats des campagnes de mesures du LCSQA.

Typologie de site	Nbr. d'études	Moyenne sur une période de 1 à 3 semaines (ng/m ³)	Maximum (ng/m ³)
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

Tableau 3 : Bilan des campagnes de mesure du LCSQA

Il en ressort que :

- Les niveaux de fond sont similaires aux chiffres européens.
- La moyenne des concentrations par campagne est comprise pour la plupart d'entre elles entre 1 et 5 ng/m³ (sauf sites chloriers).
- Dans certains cas, on note la présence de pics ponctuels voire multiples (industries du chlore, fonderies) qui peuvent conduire au dépassement de la VTR du mercure élémentaire.

4.2 CAMPAGNES AASQA

Suite à une réunion en mars 2011 entre le LCSQA/INERIS, la DGPR et la DGEC concernant les modalités de mise en place de la surveillance du mercure, outre la couverture des 6 sites ruraux, il a été décidé de procéder à des campagnes de mesures au voisinage des installations les plus émettrices conformément à la circulaire du 23 mars 2009 sur les sites chloriers, en complément aux mesures d'autosurveillance existantes.

Note : On rappellera que le LCSQA mets à la disposition des AASQA un analyseur de mercure gazeux total de marque Tekran sur simple demande. Le soutien technique du LCSQA se traduit par la formation des utilisateurs et d'un accompagnement pour la définition de la stratégie de campagne, l'interprétation des résultats et toute question, avis sur les différents appareillages ou méthodes de mesures.

AIRNORMAND et AIR RHONE-ALPES sont équipées d'un analyseur Tekran depuis de nombreuses années et sont donc autonomes pour la réalisation de campagnes de mesures prolongées sur sites variés tels que chloriers (ARKEMA Jarrie), recyclage de batterie au mercure (CITRON), UIOM (Guichainville, Lyon), unité de traitement de déchets industriels,....

Les résultats présentés ci-après sont extraits des rapports d'études des AASQA.

4.2.1 SITES CHLORIERS

Courant 2009, plusieurs AASQA ont répondu à la demande de la circulaire ministérielle du 23 mars 2009 de réaliser des campagnes de mesures au voisinage d'industries du chlore en activité, au nombre de 6 en France (PC Loos, Arkéma Jarrie, Arkéma Martigues, Solvay, SPCH, et PPC).

Ces AASQA ont effectué des campagnes de mesures dans ce contexte, respectivement au voisinage d'Albemarle PPC (Thann), SPCH (Harbonnières), et Produits Chimiques de Loos (Loos). ATMO PACA a réalisé plusieurs campagnes successives afin d'identifier l'origine d'une interférence sur les mesures d'ozone puis de caractériser le niveau d'exposition au mercure des populations voisines d'un site chlorier (Arkéma St Auban) en démantèlement depuis 2006.

Ces AASQA ont mis en œuvre une mesure en continu du mercure gazeux total pour des durées de 1 semaine à 2 mois par site.

Elles ont pour la plupart également mis en œuvre un second instrument de mesure (Lumex) en parallèle ou en complément du Tekran.

Les principaux résultats de mesures sont présentés ci-après sous forme de graphique. La concentration moyenne sur chaque campagne a été calculée afin d'être comparée à la VTR (30 ng/m³).

Le site d'Arkéma Martigues n'a pas fait l'objet de campagnes de mesures faute de disponibilité de l'analyseur Tekran du LCSQA et du Lumex portable acquis par Arkema mais utilisé sur le site de St Auban. A défaut, AIRFOBEP a effectué des prélèvements de mercure particulaire à l'aide de DA80, sans résultats significatifs.

Les mesures effectuées à proximité du site d'exploitation sont très élevées tout au long de la campagne de mesure. Elles ne redescendent pas à des valeurs de fond ce qui semble indiquer que les rejets sont quasi-permanents.

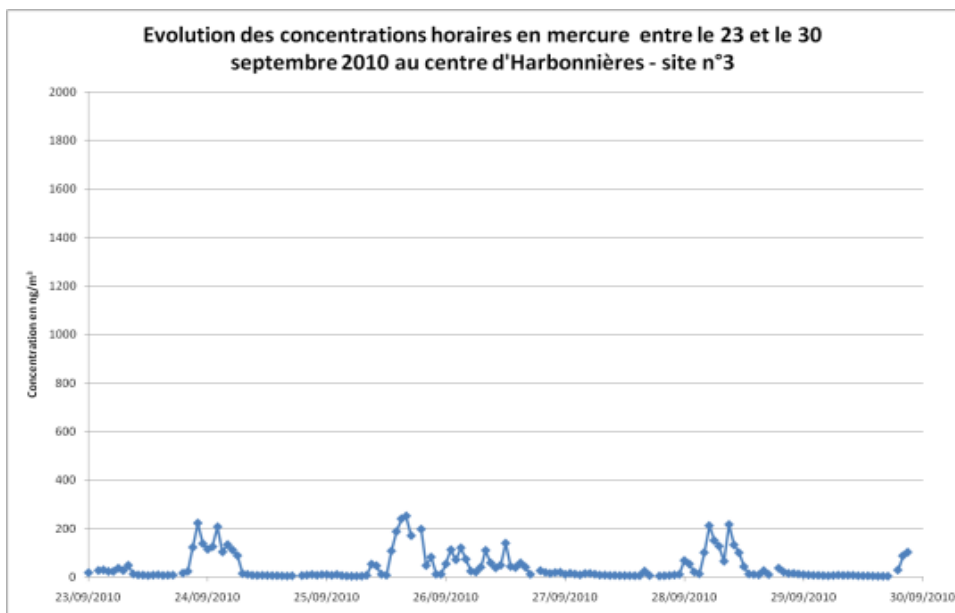


Figure 15 : Profil de concentration sur 7 jours à 800 m (concentration moyenne 41 ng/m³)

On observe que le site de mesures (centre de l'agglomération) est soumis à des rejets par bouffées dont les concentrations maximales sont de l'ordre de 200 ng/m³. Etant donné que la moyenne des mesures est supérieure à la VTR, un suivi sera de nouveau planifié en 2011 (été et hiver) après travaux d'étanchéité de l'exploitant.

ASPA (Albemarle PPC – production de chlore)

(Extrait du rapport ASPA : Caractérisation de l'exposition des habitants de la zone de Thann au mercure dans l'air ambiant – 2010)

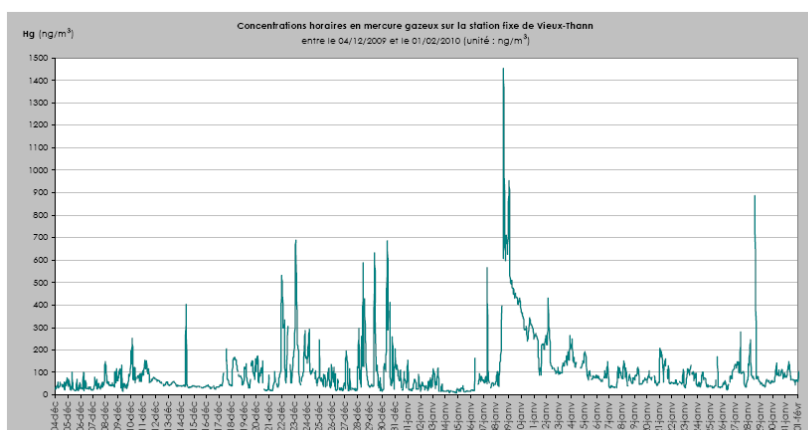


Figure 14 : Evolution des niveaux en mercure gazeux (horaires) – site de mesure de Vieux-Thann

Figure 16 : Profil de concentration durant 2 mois d'observation hivernale (concentration moyenne de 100 ng/m³)

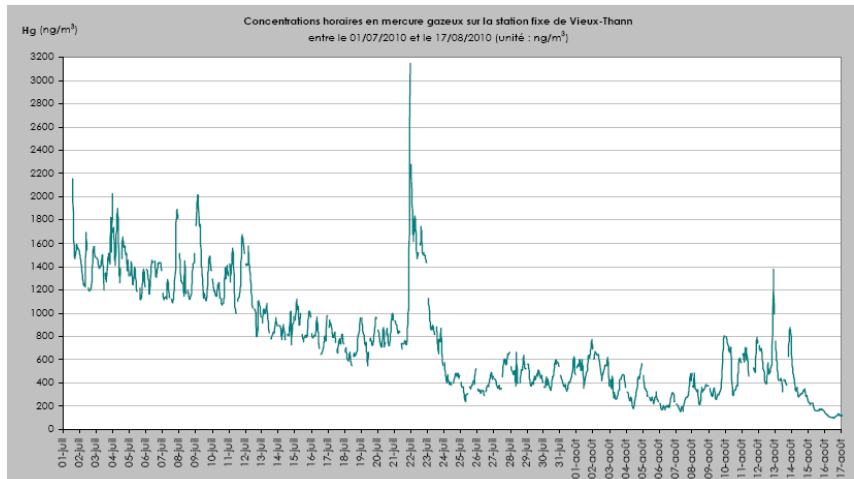


Figure 23 : Evolution des niveaux en mercure gazeux (horaires) – site de mesure de Vieux-Thann

Figure 17 : Profil de concentration pour 2 mois d'observation estivale (concentration moyenne de 749 ng/m³)

Les mesures ont été effectuées à environ 500 m du site d'exploitation, dans la station fixe de l'ASPA à Vieux-Thann. Cette station est attenante à un bassin de stockage des eaux résiduaires (chargées en mercure) de l'exploitant. On note que les mesures hivernales ont le même profil que celles effectuées en 1999 sur le même site.

Lors des mesures estivales, on constate des concentrations en pointe du même ordre de grandeur mais surtout que les concentrations ne reviennent pas au niveau de fond entre deux rejets. Cette anomalie est liée au fait que le bassin de stockage était rempli à cette période, ce qui a généré du mercure qui a fortement influencé les mesures effectuées.

Un second site non influencé par le bassin de stockage a donc été trouvé pour la poursuite de la campagne (voir graphique ci-dessous).

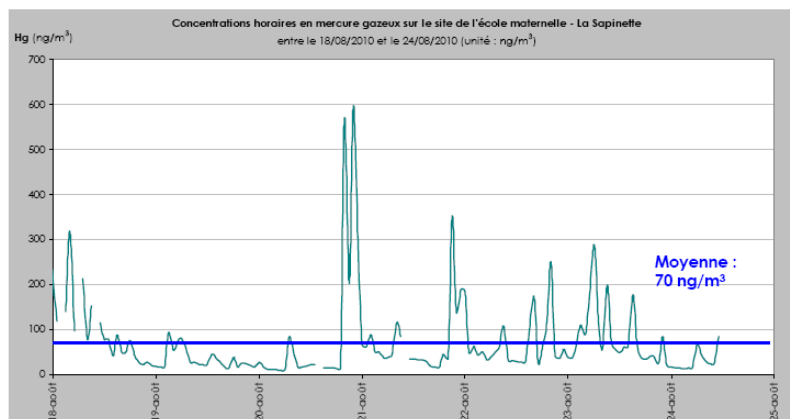


Figure 32 : Evolution des niveaux en mercure gazeux (horaires) - site de mesure école La Sapinette

Figure 18 : Profil de concentration pour 7 jours d'observation estivale (concentration moyenne de 70 ng/m³)

Les mesures effectuées durant 1 semaine au niveau d'une école située dans une zone habitée et à environ 400 m du site d'exploitation montrent une concentration moyenne dépassant largement la VTR. On note par ailleurs des concentrations en pointes de plusieurs centaines de ng/m^3 .

De ce fait, il a été décidé par le ministère de l'environnement de mettre en place un suivi annuel du site et de tester d'autres sites influencé par le panache, l'exploitation étant immergée dans les agglomérations de Thann et Vieux-Thann.

ATMO PACA (ARKEMA ST AUBAN – site démantelé)

(extrait du rapport 2011 "Pointes atypiques d'ozone à Château-Arnoux Saint-Auban – Mesures de mercure et de COV)

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

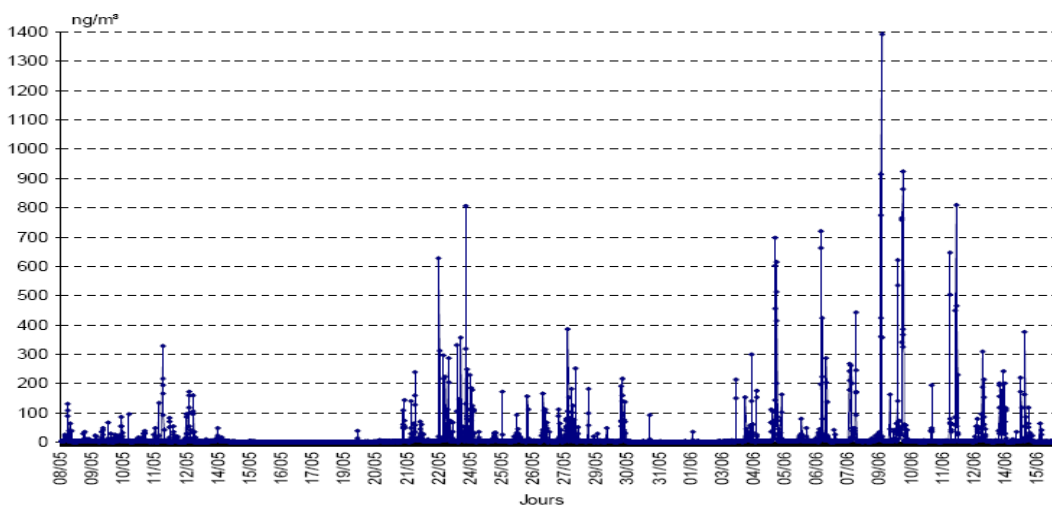


Figure 19 : Profil de concentration sur 1 mois à 200/300 m (concentration moyenne $17 \text{ ng}/\text{m}^3$)

L'exploitation suivie est officiellement en démantèlement depuis 2006 et ne déclare donc plus de rejets depuis cette date. Toutefois, Atmo PACA, alerté par une interférence sur un de ces analyseurs de O_3 a mis en évidence, lors d'une campagne préliminaire, la présence de mercure dans l'air ambiant, ce qui a conduit à des investigations plus approfondies ayant pour objectif la détermination du niveau d'exposition des populations. La campagne de mai 2010 nous montre des pics multiples parfois très intenses et dépassant le $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les rejets sont parfois quotidiens et d'intensité variable. Ils sont vraisemblablement liés aux activités de démantèlement des installations de production de chlore, de leur concassage suivi du transport par camions. On précisera que les campagnes ont également conduit à mettre en évidence des rejets de mercure liés à l'incinération de déchets industriels sur ce même site. Les campagnes ont été poursuivies en 2011 sur d'autres sites de proximité, à densité de population plus élevée et moins soumis à l'influence de la topographie locale (vallée de la Durance) sur la dispersion des polluants afin de mieux caractériser les niveaux de concentration atmosphérique.

ATMO NPDC (Produits chimiques de LOOS)

(extrait du document de synthèse de juin 2011 –Atmo NPDC)

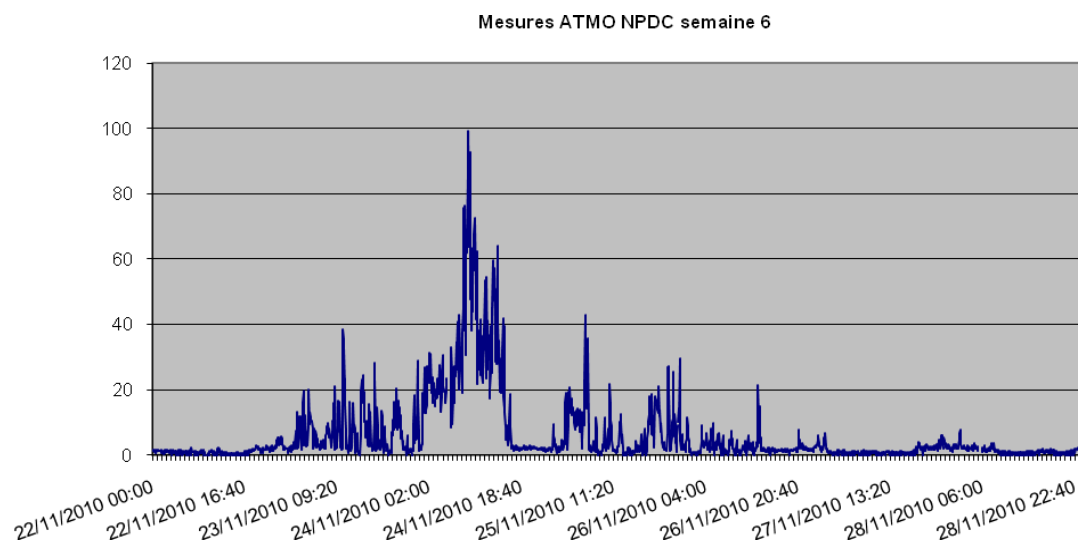


Figure 20 : Profil de concentration sur la semaine présentant les concentrations les plus élevées (concentration moyenne de 5.6 ng/m³)

L'exploitation est située au sein d'une zone urbanisée. Deux campagnes de mesures ont été effectuées sur 9 sites aux alentours du site d'exploitation, dont deux en limite de propriété équipés d'analyseurs automatiques, afin de caractériser le niveau de mercure gazeux dans l'air ambiant. Les données recueillies durant 2 mois d'hiver lors de la seconde campagne montrent des niveaux de concentration bien moins élevés que sur les autres sites chloriers. Les concentrations maximales ont été constatées sur 1 journée et atteignent les 100 ng/m³ en pointe (voir graphique ci-dessus). Une campagne « été » devrait être programmée afin de confirmer ces observations.

4.2.2 AUTRES SITES

AIRPARIF (UIOM Créteil et crématorium Paris 20ème)

AIRPARIF a effectué deux campagnes de mesures d'environ 1 mois chacune au voisinage d'un crématorium et d'un UIOM pour répondre aux sollicitations d'associations de défense de l'environnement (cf campagne de mesure du mercure dans l'air ambiant en ile de France – rapport AIRPARIF 2010).

Les concentrations mesurées dans l'environnement de l'UIOM (voir figure ci-dessus) montrent une légère influence des émissions de ce dernier lorsque le site de mesure est sous le vent. Les valeurs évoluent d'un facteur 2 ponctuellement mais restent globalement faibles et en moyenne très en deçà de la VTR.

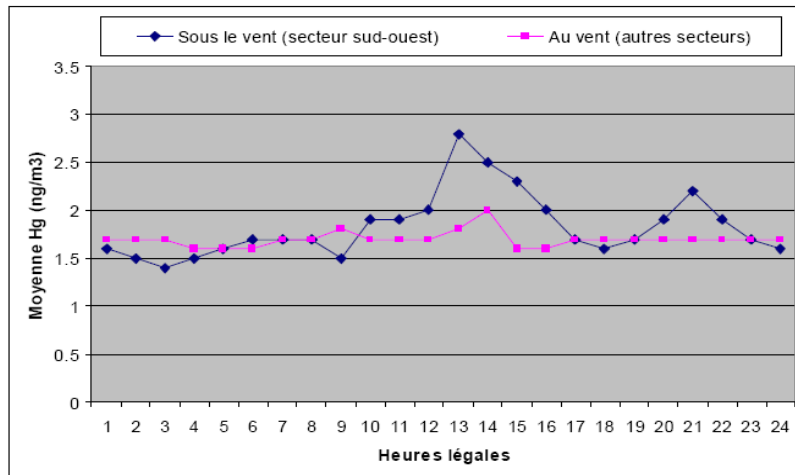


Figure 6 : Evolution des niveaux moyens horaires de mercure en fonction du secteur de vent à Créteil (parc de la Brèche) au cours de la journée.

Figure 21 : Profil de concentration sur 5 semaines à 1500 m de la source (concentration moyenne de 1,7 ng/m³)

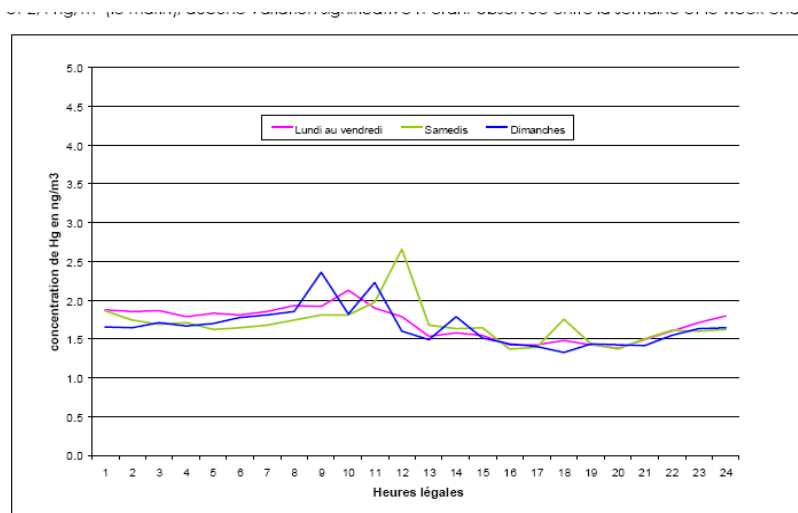


Figure 11 : Profils moyens journaliers observés en semaine et week-end à Paris 20^{ème} (square Saint-Simonien) lors de la campagne de mesure.

Figure 22 : Profil de concentration sur 1 mois à 900 m de la source (concentration moyenne de 1.7 ng/m³)

Dans l'environnement du crématorium (voir figure 22), on observe des profils de concentration quotidiens similaires, avec une légère augmentation des valeurs en milieu de matinée et une décroissance en soirée. Les valeurs restent faibles et proches des niveaux de fond habituels.

L'impact des installations suivies semble assez faible compte-tenu de la distance du site de mesure à la source (1500 et 900 m). Une confirmation serait à envisager en programmant des campagnes à plus faible distance des sources.

4.3 BILAN

Les campagnes effectuées ont pour la plupart mis en évidence l'impact des sites d'exploitation mettant en œuvre du mercure sur le niveau de pollution atmosphérique et d'exposition des populations. Pour les sites les plus contaminés, elles ont permis d'engager de nouvelles campagnes de confirmation ou d'approfondissement des observations effectuées, et parfois de mettre en place des mesures correctives au niveau des exploitants.

Typologie de site	Concentration moyenne (ng/m ³) sur 3 jours à 2 mois, et distance à la source (m)	Maximum (ng/m ³)
Chlorier PPC	100 (500 m hiver) 70 (500 m été)	1500 600
Chlorier SPCH	356 (100 m) 41 (800 m)	210 1950
Chlorier PC LOOS	5,6 (limite de propriété)	100
Chlorier Arkema Jarrie	84 – 94 (70 m) 8 (1000 m)	470
Site Arkema St Auban en démantèlement	17 (300m)	1400
Urbain - Proximité UIOM	1,7 (1500 m de la source)	2.8
Urbain - Proximité Crématorium	1,7 (900 m de la source)	2.6

Tableau 4 : Bilan des campagnes de mesure des AASQA

On aura noté que les seules informations disponibles dans IREP ne constituent pas le seul moyen d'identification des sources au niveau national. Le comportement anormal d'un analyseur d'ozone par rapport à d'autres instruments de même type soumis au même contexte de mesure peut constituer un indice sur la proximité d'une source.

Les études engagées ont permis d'identifier l'activité de démantèlement d'un site chlorier comme source potentielle. Il conviendra à l'avenir d'intégrer cette information dans la perspective de mutation technologique prochaine des sites chloriers vers le procédé à membrane.

5. EXIGENCES DE LA DIRECTIVE 2004/107/CE

5.1 GENERALITES

La 4^{ème} directive-fille publiée en 2004 décrit les éléments à mettre en place pour le suivi du mercure dans l'air ambiant. Cette directive impose la mise en place des mesures dans l'air ambiant et les dépôts ainsi que l'information du public.

Contrairement aux HAP et métaux particuliers, le document ne fixe pas de valeur cible, nous ne disposons donc pas de seuils d'évaluation permettant de décider de la stratégie à mettre en place pour les mesures fixes. La commission affiche une volonté de gérer le cas du mercure de manière globale afin de proposer une stratégie cohérente de réduction des rejets dans l'environnement.

La méthode de référence retenue pour la mesure du mercure gazeux total dans l'air ambiant fait appel aux appareils automatiques fonctionnant sur le principe de la détection par fluorescence atomique ou l'absorption atomique.

La mesure du mercure bivalent (appelé également mercure soluble, mercure gazeux réactif,...) particulaire et gazeux est recommandée.

La couverture géographique prévoit l'installation d'une station de fond pour 100 000 km², soit 6 dans le cas de la France, avec un minimum de 1 station par état membre, ce indépendamment des niveaux de concentration.

Les sites choisis doivent intégrer les évolutions géographiques et les tendances à long terme et, si possible, être associés au dispositif EMEP/MERA existant.

5.2 IMPLANTATION

Au-delà de l'exigence d'implantation d'une station de fond pour 100 000 km², la Directive Européenne est peu précise et sujette à interprétation dans l'analyse de son annexe III. Cette dernière précise en effet que les sites retenus doivent couvrir :

- des zones où la population est exposée directement ou indirectement à des niveaux élevés de concentration (moyennés sur 1 an). Cette partie de l'annexe III renvoie à des sites de proximité industrielle à implanter en zone résidentielle et sous les vents dominants, et permettant si possible le suivi de l'application des MTD (meilleures technologies disponibles) en cohérence avec la Directive IPPC (DIE). Les sites de mesures devraient si possible être représentatifs de la qualité de l'air dans une zone de 250 m x 250 m.

- des zones représentatives de l'exposition directe et indirecte de la population en général. L'annexe III fait, cette fois, référence à des sites urbains.

et fournir des données représentatives de l'exposition indirecte de la population au travers de la chaîne alimentaire (ingestion) via la mesure des dépôts.

Les sites ruraux ne devraient pas subir l'influence d'une agglomération ou d'une installation industrielle proche de moins de quelques kilomètres. La zone de représentativité de la qualité de l'air des sites de fond ruraux et urbains est alors portée à plusieurs km².

Les critères de micro-implantation sont habituels et similaires à ceux des autres polluants (libre circulation du flux d'air, hauteur du prélèvement, rejet distant de l'analyseur,...)

5.3 OBJECTIFS DE QUALITE DES DONNEES

L'annexe IV précise les objectifs de qualité des données de mesures :

- Couverture temporelle de 14 % (51 jours) pour le mercure gazeux total (TGM).
- Couverture temporelle de 33 % (120 jours) pour les mesures dans les dépôts.
- Le pourcentage de saisie des données doit atteindre un minimum de 90 %.

- L'incertitude maximale pour les mesures fixes et indicatives sont fixées à 50% pour le mercure gazeux total et à 70 % pour les mesures dans les dépôts. A noter que les travaux du CEN ont montré que ces critères étaient respectés jusqu'à 1 ng/m^3 pour le mercure gazeux total (norme NF EN 15852), et $1 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{j}$ pour les dépôts (norme NF EN 15853).

5.4 CONCLUSION

On retiendra que la mise en place d'une surveillance du mercure dans l'air ambiant doit se faire par des mesures automatiques respectant les méthodes de référence normalisées pour le mercure gazeux. Le dispositif doit associer des mesures de dépôts, et si possible du mercure bivalent (gazeux et particulaire).

L'implantation des sites de mesures doit couvrir les sites de fond ruraux. A l'échelle nationale, il existe déjà 6 sites de mesures rurales de fond qu'il convient d'équiper pour la mesure du mercure gazeux et des dépôts.

Le LCSQA/INERIS propose que cette surveillance soit étendue à des sites urbains et des sites de proximité industrielle. Il est difficile d'arrêter un chiffre au stade actuel. Les principaux émetteurs (sites chloriers) font déjà l'objet d'une surveillance au travers de la circulaire du 23 mars 2009. Des campagnes ou études préliminaires sont à envisager à court terme au sein des AASQA afin de caractériser les niveaux d'exposition des populations les plus élevés, a priori situés au voisinage d'industries émettrices identifiées dans IREP ou BDREP, ou révélés par des anomalies dans les teneurs en ozone, et d'identifier les sites potentiels susceptible de faire l'objet d'une surveillance. Dans ce cas il faudra veiller à effectuer ces mesures dans une période et une durée représentatives du fonctionnement de l'installation ciblée. Dans le cas de sites urbains et ruraux (autres que les sites nationaux), il convient de réaliser 4 campagnes réparties sur l'année afin de détecter l'influence de sources non répertoriées.

6. EXIGENCES DES NORMES

6.1 LE MERCURE GAZEUX TOTAL(TGM)

La norme NF EN 15852 traite spécifiquement de la mesure du mercure gazeux total.

On rappellera que le TGM comprend le mercure gazeux élémentaire (Hg^0) et toutes les autres espèces présentant une forme gazeuse (parmi les plus connues HgCl_2 et les composés organomercuriels).

Les mesures doivent être réalisées de manière automatisées et mettre en œuvre une détection soit par fluorescence atomique, soit par absorption atomique.

Les données de mesures sont à présenter sous forme de moyenne 24 h au moins, sauf si l'objectif des mesures est d'observer des profils de concentration d'évolution rapide.

Lors des campagnes préliminaires, il convient de conserver la base de temps de l'ordre de quelques minutes afin de visualiser les courbes d'évolution des concentrations, notamment au voisinage de sites industriels. Dans le cas des sites ruraux une moyenne journalière peut suffire à déceler les tendances d'évolution. On gardera néanmoins l'historique des mesures individuelles afin de conserver la possibilité de réexaminer les données ultérieurement, pour identifier quelque phénomène fugace par exemple (exemple du site urbain §4.1.2.).

L'incertitude de mesure a été estimée au travers de 4 campagnes de terrain de 2 mois chacune sur sites ruraux et industriels. On retiendra que les valeurs varient d'environ 20 % au-delà de la dizaine de ng/m^3 , à 54 % au voisinage du ng/m^3 . Malgré un ajustement médiocre des données, le respect de l'exigence de 50 % d'incertitude a été calculé par extrapolation au seuil de 1 ng/m^3 .

Les autres exigences sont d'ordre méthodologique et du ressort de la mise en œuvre en station fixe : LD, étalonnage, périodicité des contrôles. Ces aspects seront examinés lors des tests sur appareils à effectuer dans le cadre des travaux 2011 du LCSQA.

6.2 LES DEPOTS

Les dépôts de mercure sont à effectuer à l'aide de collecteurs dédiés (préleveurs spécifiques ou fonctionnant en décalé par rapport aux autres métaux).

La norme autorise les collecteurs de dépôts bruts (flacon à large ouverture ou entonnoir/bouteille) et les collecteurs de dépôts humides (appareils automatisés ne collectant que lors de la détection de précipitation). Les matériaux constituant les collecteurs sont en verre ou en PTFE par exemple (inerte en terme d'adsorption du mercure).

Préalablement à la phase d'échantillonnage, un faible volume d'HCl est ajouté dans le collecteur afin d'assurer la conservation de l'échantillon.

Il est recommandé de réaliser les mesures des dépôts pendant 1 à 4 semaines (courtes périodes) et de doubler voire tripler l'échantillonnage (en raison de fréquentes contamination).

Le respect de l'exigence de la Directive sur l'incertitude de mesure (70%) a été vérifié lors de 2 campagnes de terrain. L'incertitude de mesure était de l'ordre de 40 % pour quelques dizaine de $\text{ng/m}^2.\text{j}$.

Les autres aspects de la norme sont d'ordre méthodologique (précautions, analyses, blancs,...) et seront examinés ultérieurement.

7. PRECONISATIONS

7.1 MERCURE GAZEUX

- **Appareillage**

La surveillance du mercure doit mettre en œuvre un système de mesure automatique fonctionnant sur le principe de la CVAFS, de la CVAAS ou de l'AAS Zeeman. Les tests d'appareillage prévus en 2011 présenteront les avantages/inconvénients de chaque type d'appareil.

On ne peut considérer que comme purement indicatives les mesures par tubes hopcalite dans l'air ambiant, et recommander la mise en place a minima d'une campagne croisée afin de valider la cohérence des approches. Dans tous les cas seules les mesures effectuées dans le respect de la norme NF EN 15852 sont à prendre en considération.

- **Implantation**

L'implantation des sites de mesures doit couvrir les sites de fond ruraux. Toutefois, au regard des retours d'expérience acquis lors des multiples campagnes de mesures réalisées par les AASQA et le LCSQA/INERIS, il ressort que des sites urbains et des sites de proximité industrielle présentent un intérêt majeur et ne doivent pas être négligés.

Afin de se conformer aux exigences de la Directive, il est proposé que la surveillance soit mise en place sur les 6 sites nationaux de mesures rurales de fond.

Concernant les autres typologies de sites, il apparaît nécessaire dans un premier temps de procéder à des campagnes de mesures préliminaires au voisinage de sources industrielles répertoriées telles que les producteurs de chlore, les centres de recyclage (batteries, lampes fluo-compactes, néons,...), les centres de traitement de déchets industriels, les cimenteries, les UIOM,.... (on retiendra que des campagnes de mesures préliminaires ont été engagées par les AASQA dès 2009 auprès des sites chloriers, en complément aux mesures d'autosurveillance existantes). Pour ce faire, le site IREP peut contribuer à l'identification de ces « gros émetteurs ». Les petites installations ou celles en démantèlement ne sont pas à négliger pour autant. On retiendra que la base de données BDREP, gérée par l'INERIS et accessible sur demande, complète IREP par les déclarations volontaires (donc non exhaustives) des « faibles émetteurs ». On rappellera que la plupart des sources ayant conduit à des concentrations élevées en mercure sont d'origine diffuse. La connaissance des DREAL et des AASQA de la couverture industrielle régionale constitue ainsi un élément déterminant dans l'identification des sources potentielles.

On gardera en mémoire que les analyseurs d'ozone subissent une interférence positive du mercure gazeux. Ils constituent de ce fait un indicateur précieux pour les AASQA dès lors qu'un site présente des concentrations ou des variations non cohérentes avec celles des stations voisines. Il est conseillé de procéder à l'examen de l'historique des mesures dans les zones géographiques où une source est répertoriée, puis d'étendre cet examen aux autres zones.

- **Durée**

Les 6 sites ruraux nationaux feront de préférence l'objet d'une surveillance continue essentiellement pour des raisons pratiques évitant de fréquents déplacements d'appareils.

Dans le cas de sites urbains et ruraux (autres que les sites ruraux nationaux), il convient de réaliser 4 campagnes réparties sur l'année afin notamment de détecter l'influence de sources non répertoriées.

La surveillance des sites industriels est à réaliser durant 2 mois par an répartis sur des périodes représentatives du fonctionnement et du profil d'émission de l'exploitation visée. En règle générale, on optera pour un suivi en 2 campagnes, l'une d'été l'autre d'hiver afin d'intégrer les variations et tendances saisonnières, notamment la diffusion plus importante l'été du mercure des sols contaminés vers l'air.

- **Exploitation**

Compte-tenu de la valeur toxicologique de référence de 30 ng/m³ pour l'exposition « vie entière » des populations, il conviendra de reconduire la surveillance des sites concernés lorsque la concentration moyenne calculée lors des campagnes préliminaires dépassera ce seuil. Le cas échéant, cette surveillance pourra être étendue au-delà de 2 mois/an afin d'affiner l'estimation du niveau d'exposition de la population. De plus, lorsque les installations concernées sont soumises à des mesures correctives par les DREAL, ces campagnes complémentaires permettront d'apprécier l'influence de l'application des MTD dans les exploitations concernées sur le niveau d'exposition des populations.

7.2 DEPOTS DE MERCURE

Il est recommandé de coupler la surveillance du mercure dans les dépôts à celle du mercure gazeux, à ceci près que la durée totale des campagnes doit être de 4 mois par an minimum, découpés en périodes de 1 à 4 semaines.

En pratique, cette surveillance demande un échantillonnage doublé voire triplé afin d'écarter les valeurs aberrantes obtenues lors de la contamination d'un échantillon, et la mise en œuvre de collecteurs dédiés au mercure ou fonctionnant en décalé par rapport aux autres métaux.

Cette surveillance est à mettre en place sur les 6 sites de mesures rurales nationales, puis lors des campagnes préliminaires dans le cas des autres types de sites.

A court terme, il conviendra de s'attarder sur le dispositif de gestion analytique des échantillons à mettre en place au niveau national, et de vérifier le niveau de maîtrise du prélèvement à l'analyse, dans le respect de la norme NF EN 15853.

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Programme « mercure » du LCSQA/INERIS	2

ANNEXE

Programme « mercure » du LCSQA/INERIS

Etude n° 4/4 : Elaboration de recommandations pour la surveillance du mercure dans l'air ambiant

Responsable de l'étude : INERIS

Objectif

Le principal objectif de cette étude est de répondre aux exigences de la Directive Européenne en matière de suivi du mercure dans l'air ambiant prévu à partir de 2010.

Contexte et travaux antérieurs

Le LCSQA/INERIS a développé une compétence dans le suivi du mercure dans l'air ambiant depuis de nombreuses années. Des travaux d'évaluation d'analyseurs automatiques ainsi que des campagnes de caractérisation des niveaux de concentration dans l'air ambiant ont été menés entre 1999 et 2002. Plus récemment Le LCSQA/INERIS a participé aux travaux de normalisation CEN visant la mesure du mercure gazeux et la mesure des dépôts de mercure dans l'air ambiant.

La Directive Européenne décrit les éléments à mettre en place pour le suivi du mercure dans l'air ambiant. Contrairement aux HAP et métaux particuliers, le document ne fixe pas de valeur cible. La commission prévoit le réexamen du texte actuel en 2010 en s'appuyant sur les travaux de recherche menés sur l'évaluation de l'impact des métaux sur la santé des personnes et l'environnement, notamment via les dépôts. Elle garantit la mise en place des mesures dans l'air ambiant et les dépôts ainsi que l'information du public, ce qui renvoie implicitement aux missions des AASQAs.

Travaux proposés pour 2010

Il est proposé dans un premier temps de faire un état des lieux des sites faisant l'objet d'un suivi par les AASQA, et d'exploiter les données des inventaires d'émissions disponibles.

Sur ces bases et en s'appuyant sur notre retour d'expérience, et au regard de la Directive, nous proposons la rédaction d'un guide de recommandations de manière à garantir la mise en place d'une surveillance du mercure conforme aux exigences de la Directive. Ce guide sera validé au sein de la CS « benzène, HAP, métaux » ainsi que par le GT stratégie.

Ce document précisera, en particulier :

- les sites nécessitant une surveillance ou les campagnes de mesures à mettre en place conformément à la directive
- les conditions de cette surveillance (couverture temporelle)

- les conditions de réalisation d'éventuelles campagnes de mesures
- les moyens techniques à mettre en œuvre en lien avec les futures normes CEN.

Il est également prévu, en 2010, d'acquérir un nouvel analyseur de mercure (LUMEX, MERCURY INSTRUMENT) ayant fait l'objet de tests au niveau européen à l'occasion de la rédaction de la norme du CEN, et, pour le LUMEX, testés par l'INERIS dans le cadre d'une étude autour d'un site chlorier en 2009. Des tests complémentaires, éventuellement nécessaires, seront réalisés en laboratoire ou en conditions réelles de terrain afin de définir les avantages et inconvénients pour les AASQA, de ces nouveaux appareils récemment présents sur le marché, et d'un coût réduit par rapport au TEKTRAN utilisé en France.