

Institut écocitoyen
pour la connaissance des pollutions

# Campagne de mesures atmosphériques des Composés Organiques Volatils par échantillonnage passif

## —COV—

2016

Charles-Enzo Dauphin
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer
04 90 55 40 42
charles-enzo.dauphin@institut-ecocitoyen.fr

***L'Institut Écocitoyen tient à remercier les volontaires de l'observatoire citoyen de l'environnement, Mme. Lefèbvre, M. Mira, M. Theurkauff, Mme. Biet, M. Colombini, M. Deboom, Mme. Dolot, M. Dauphin, M. Breton et M. Jehl, qui ont donné de leur temps et de leur espace en accueillant les stations de prélèvements durant toute la période d'étude.***

***Nous remercions également les jardins familiaux de la plaine de Couvent (Miramas) ainsi que les jardins partagés du PotiRhône (Port-Saint-Louis-du-Rhône) pour nous avoir mis à disposition leurs jardins pour la mise en place de nos stations de prélèvements.***

***L'Institut adresse également ses remerciements à la Société Nautique de Port-de-Bouc ainsi qu'au Parc Marin de la Côte Bleue (Carry-le-Rouet) pour leur participation et leur implication concernant cette campagne d'échantillonnage.***

Charles-Enzo Dauphin. Campagne de mesures atmosphériques des Composés Organiques Volatils par échantillonnage passif. Rapport scientifique, Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (2016) 87 p.

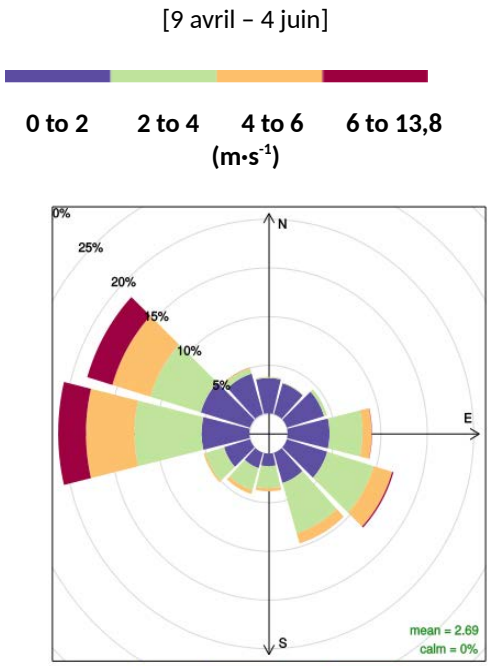
# SYNTHÈSE GÉNÉRALE

## Présentation de l'étude

La campagne d'échantillonnage des Composés Organiques Volatils (COV) réalisée par l'Institut Ecocitoyen s'est fixée comme objectif de caractériser la concentration atmosphérique de plusieurs COV au sein d'une zone d'étude sous influences multiples. Au moyen de cartouches de prélèvement passif de type Radiello 145©, 17 stations d'étude ont été échantillonnées pour préciser la connaissance de l'exposition en COV d'un territoire incluant l'une des plus importantes Zone Industrialo-Portuaire (ZIP) d'Europe. La forte densité de ces industries lourdes au sein du territoire entraîne un rejet atmosphérique de COV avoisinant 4 000 tonnes déclarées en 2012. Ces installations industrielles étant au cœur du questionnement concernant l'exposition de la zone aux COV, ce sont six stations de prélèvement (quatre à Fos-sur-Mer, une à Port-de-Bouc, une à Lavéra) qui ont été positionnées au plus proche de la ZIP de Fos. Pour tenter de mieux comprendre la diffusion et les sources potentielles de COV au sein de ce territoire d'étude, les cartouches ont été placées selon un gradient de distance par rapport aux zones d'émission, avec cinq dispositifs de prélèvement (deux à Port-Saint-Louis-du-Rhône, deux à Istres et un à Carry-le-Rouet) dans un paysage à dominance urbaine se situant entre 10 km et 20 km à distance de la ZIP et trois autres (deux à Miramas, une à Grans) à une distance de plus de 20 km incluant une zone totalement rurale (Grans). L'hétérogénéité des sources d'émissions concernant les COV permet d'étudier et d'évaluer l'impact de ces influences multiples. De ce fait, l'Institut Ecocitoyen a également mesuré l'impact d'une source d'émissions autoroutière en positionnant trois cartouches de prélèvement dans un milieu rural, à des distances respectives de 40 m, 110 m et 170 m de l'autoroute A54. Ce sont au total 15 COV, appartenant majoritairement aux hydrocarbures monoaromatiques et aux alcanes, qui ont été mesurés.

La campagne de mesure s'est déroulée durant deux mois, entre avril 2015 et juin 2015. Une campagne d'étude du développement des pétunias, plante bioindicatrice de l'exposition aux COV, a été réalisée dans le même temps. Chaque station d'étude était ainsi composée d'un double dispositif avec l'échantillonnage des COV associé à six plants de *Petunia hybrida* pour la bioindication de la pollution atmosphérique.

Si les émissions industrielles et routières sont supposées constantes tout au long de l'année, les variations saisonnières peuvent sensiblement influencer les concentrations atmosphériques en COV. L'hiver est la période la plus propice à de fortes concentrations atmosphériques en COV, de par l'utilisation des chauffages domestiques mais également avec une stabilité de l'atmosphère plus importante, entraînant l'accumulation des polluants. En plus de l'aspect saisonnier, les conditions météorologiques vont également jouer un rôle primordial dans la dispersion de l'ensemble des polluants, orientée en fonction de la direction de vent et liée aux précipitations et aux températures. Les conditions météorologiques constatées au cours de cette campagne d'échantillonnage étaient peu favorables à l'apparition d'épisodes de pollutions importants, de par la situation estivale.

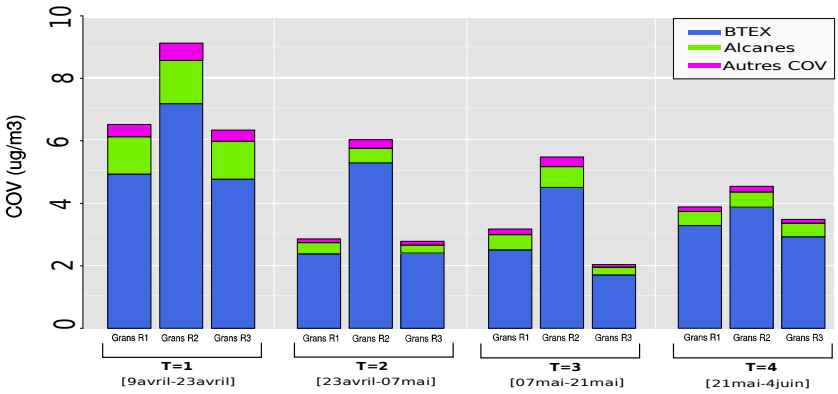



*Fréquence et vitesse des vents en fonction de la direction durant toute la période d'étude (%).*

## Résultats généraux

Les stations les plus éloignées de la zone industrielle, Carry-le-Rouet, Grans et Miramas, affichent les concentrations moyennes en COV les plus faibles observées lors de cette étude, avec moins de 5 µg/m$^3$ en moyenne. Les stations de Port-Saint-Louis-du-Rhône et celles implantées à proximité de l'autoroute A54 présentent également des teneurs en COV inférieures à 5 µg/m$^3$, comparables aux stations les plus éloignées de la ZIP. Les résultats des stations situées à Istres montrent des teneurs en COV en légère augmentation. Les concentrations observées apparaissent influencées par les conditions météorologiques durant la campagne de prélèvement. Le mistral, qui a été prédominant à l'exception de la première quinzaine, est lié à des concentrations plus faibles et semble donc favoriser la dispersion des COV.

C'est en se rapprochant au plus près du complexe industriel de Fos-sur-Mer que les concentrations moyennes en COV sont en nette augmentation. La teneur atmosphérique en COV observée à Fos-sur-Mer témoigne d'une contamination quasiment doublée par rapport aux stations éloignées de toutes sources importantes en COV comme à Miramas et Grans. De même, la station présente à proximité du complexe pétrochimique de Lavéra révèle une concentration moyenne en COV importante comparée aux autres stations d'étude. Il est ainsi clairement visible que les teneurs en COV étudiées ici sont en nette augmentation à l'approche d'installations industrielles. Au regard des moyennes de concentrations mesurées sur l'ensemble de notre étude, les teneurs relevées à Port-de-Bouc peuvent être qualifiées de relativement importantes : quatre fois supérieures aux sites éloignés de toutes sources potentielles, comme les stations de Grans ou Carry, et deux fois supérieures aux stations ayant une forte proximité à un complexe industriel comme Fos et Lavéra. La ville de Port-de-Bouc semble ainsi être particulièrement exposée à des rejets atmosphériques de COV.



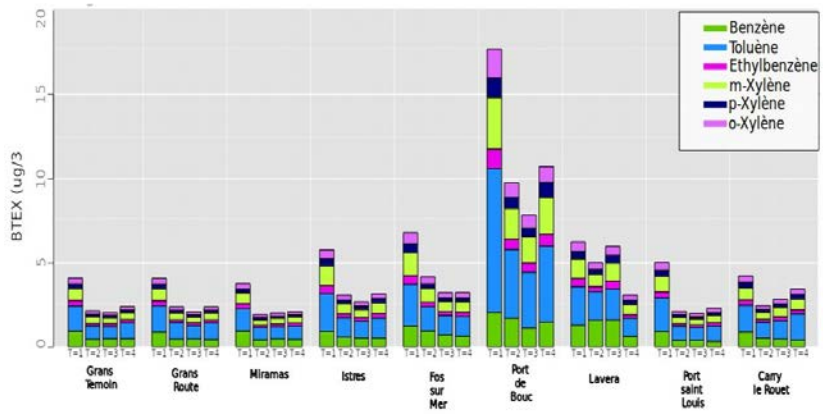

*Moyenne des COV analysés en fonction des communes.*

## Niveaux d'exposition en BTEX

Les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) sont des hydrocarbures monoaromatiques dont les origines anthropiques sont majoritairement pétrolières ou pétrochimiques. Ils sont utilisés comme solvants et comme matières premières pour la synthèse de nombreux produits chimiques. Les BTEX sont tous liquides dans les conditions ambiantes, très volatils et très inflammables. Leur solubilité leur confère une bonne mobilité dans les eaux et dans les sols, pouvant entraîner d'importants impacts environnementaux du fait qu'ils deviennent facilement accessibles aux micro-organismes sous forme solubilisée. Les BTEX sont toxiques pour l'organisme humain, le benzène est cancérogène et le toluène, l'éthylbenzène et o-xylène sont toxiques et mutagènes.

Les résultats de notre étude, concernant les BTEX, détaillés par périodes de 15 jours, laissent apparaître un aspect de temporalité qui affiche clairement que les concentrations des mois de mai et juin sont restées limitées en comparaison avec la première quinzaine d'exposition. L'ensemble des stations présentes à Grans, Grans-Route, Miramas et Carry-le-Rouet, affichent des teneurs totales en BTEX toujours inférieures à 5 µg.m$^{-3}$. C'est en se rapprochant de la ZIP de Fos que les concentrations atmosphériques en BTEX augmentent. Ce sont les stations localisées à Fos-sur-Mer, Lavéra et surtout à Port-de-Bouc qui témoignent des teneurs en BTEX les plus importantes, étant supérieures à 4 µg.m$^{-3}$ en moyenne, sur toute la période d'étude. La station de Port-de-Bouc présente notamment une teneur moyenne en BTEX de 4 µg.m$^{-3}$ sur l'ensemble des deux mois d'exposition. On note également que, lors de la première quinzaine de

prélèvement, la station de Port-de-Bouc témoigne d'une concentration moyenne de 2,05 µg.m$^{-3}$ en benzène, dépassant ainsi l'objectif de qualité fixé par la réglementation française.
Les teneurs ainsi mesurées à Port-de-Bouc ainsi que le temps de vie du toluène (1 jour) indiquent une source d'émissions en toluène, ou plus largement en BTEX, se situant dans un périmètre assez proche. La réactivité du toluène étant supérieure à celle du benzène, le calcul du rapport entre ces deux composés permet d'analyser l'âge des masses d'air. Des rapports élevés sont représentatifs de masses d'air jeunes n'ayant pas encore subi de transformations photochimiques. Le rapport entre le toluène et le benzène est particulièrement important au sein de la station Port-de-Bouc, évoquant ainsi la possibilité d'une source en BTEX relativement proche de cette station, ou d'une source adjacente particulièrement enrichie en toluène. Les concentrations atmosphériques en toluène et benzène, ayant sensiblement le même comportement au cours du temps au sein de la station de Port-de-Bouc, et plus largement aux stations de Lavéra et de Fos-sur-Mer, semblent indiquer que ces stations sont proches d'une source d'émissions en BTEX.

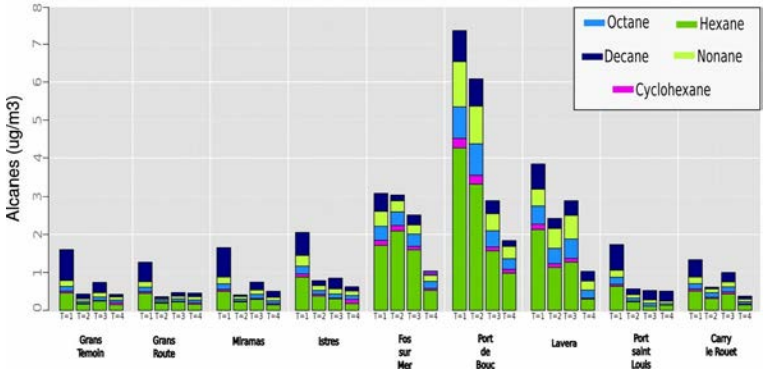


*Evolution par quinzaines des teneurs en BTEX*

## Niveaux d'exposition en alcanes

Les alcanes, également appelés les hydrocarbures saturés ou paraffines, sont à l'état liquide dans les conditions ambiantes de pression et de température. De nombreux alcanes entrent dans la formulation de divers produits comme les colles, peintures et les encres d'imprimerie. Les octanes et hexanes entrent dans la composition de divers carburants pétroliers, du naphta pour la pétrochimie et sont aussi utilisés comme solvants. Les alcanes sont irritants pour la peau et peuvent provoquer des somnolences ou des vertiges. Ils présentent également un risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition par inhalation prolongée comme une altération de la fertilité.

De manière générale, les sites de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra présentent les teneurs moyennes en alcanes les plus importantes sur l'ensemble de la période d'échantillonnage. L'hexane, qui ne dépasse pas une valeur de 0,5 µg.m$^{-3}$ pour la majorité des stations, se voit multiplié par un facteur de trois à cinq en fonction de ces trois villes. Avec plus de 2, µg.m$^{-3}$ en moyenne sur toute la période d'échantillonnage, la station de Port-de-Bouc affiche les teneurs en hexane les plus importantes. Fos-sur-Mer ainsi que Lavéra partagent également des teneurs moyennes supérieures à la tendance générale de toutes les stations avec respectivement des concentrations de 1,5 µg.m$^{-3}$ et 1,2 µg.m$^{-3}$. Concernant l'octane, le décane, le nonane et le cyclohexane, ils ne dépassent que rarement des taux supérieurs à 0,5 µg.m$^{-3}$, sauf a Port-de-Bouc. En observant l'évolution temporelle des teneurs en alcanes sur l'ensemble de la période d'étude, il est clairement visible que l'hexane est le composé organique qui domine les quatre quinzaines d'échantillonnage parmi les alcanes échantillonnés ici. Les stations de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra affichent ainsi les teneurs en hexane les plus élevées en comparaison à toutes les autres villes étudiées. La fragmentation



*Evolution par quinzaines des teneurs de cinq alcanes*

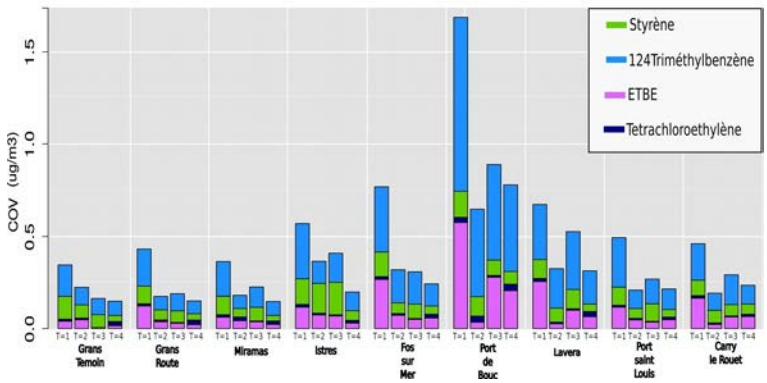
des résultats en 14 jours de prélèvement laisse apparaître que la première quinzaine présente des concentrations nettement plus importantes comparativement aux trois quinzaines suivantes. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus pour les BTEX, rapportant, encore une fois, l'hypothèse d'une plus grande dispersion des COV par mistral.

De la même manière que les teneurs observés en BTEX sur l'ensemble des stations échantillonnées, les teneurs en alcane, considérées ici, semblent être directement liées à la distance d'échantillonnage par rapport aux industries. Les stations à prédominance rurale ou routière affichent des teneurs moyennes en alcane comparables sur toute la durée d'étude alors que les stations caractérisées par une exposition industrielle (Fos-sur-Mer, Lavéra et Port-de-bouc) se distinguent par des teneurs moyennes beaucoup plus importantes. Comme pour les BTEX, l'influence routière ou urbaine semble limitée par rapport à l'exposition industrielle. Les teneurs importantes en hexane enregistrées à Fos-sur-Mer et Port-de-Bouc pourraient potentiellement mettre en évidence une ou plusieurs sources relativement proches, de par la faible durée de vie de l'hexane dans l'atmosphère.

### Autres COV étudiés

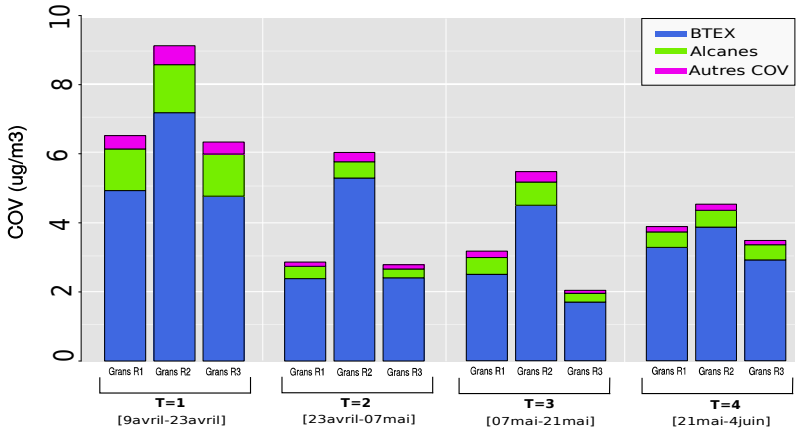
Quatre autres COV ont été mesurés durant cette étude. Le styrène et le 1,2,4-Triméthylbenzène, deux hydrocarbures monoaromatiques, sont largement utilisés dans le domaine industriel. Le styrène est utilisé pour la fabrication de nombreux plastiques, tandis que le 1,2,4-Triméthylbenzène sert à la fabrication de résines plastiques et de peintures. Également, l'ETBE (ethyl tert-butyl ether), qui appartient à la famille des éthers, est un additif pour oxygéner les carburants et entre donc couramment dans le cycle de production d'essence à partir de pétrole brut. Pour finir, le tétrachloroéthylène est un liquide utilisé comme solvant, nettoyant à sec ou comme intermédiaire de synthèse, notamment dans la fabrication des hydrocarbures fluorés. Malgré des concentrations atmosphériques relativement faibles, l'étude de ces quatre composés organiques laisse entrevoir une tendance générale en accord avec les COV précédemment étudiés. Les moyennes les plus élevées sont observées à Port-de-Bouc, présentant notamment une importante teneur en 1,2,4-triméthylbenzène en comparaison avec les autres stations, dont la concentration moyenne est de trois à six fois supérieure selon les stations. La première quinzaine est encore marquée par des teneurs plus élevées comparée aux autres périodes de l'étude. Après Port-de-Bouc, ce sont les stations de Fos-sur-Mer et Lavéra qui affichent les concentrations les plus hautes en 1,2,4-trimethylbenzene et ETBE, alors que le styrène et le tétrachloroéthylène présentent peu de disparités.

L'étude de ces quatre COV laisse apparaître une exposition d'origine industrielle bien plus limitée en comparaison des résultats obtenus pour les BTEX et les alcanes. Cependant, les importantes concentrations en ETBE et 1,2,4 triméthylbenzène au sein de la station Port-de-Bouc révèlent potentiellement une influence industrielle, mais ici bien plus délimitée. Le 1,2,4 triméthylbenzène semble le plus dépendant de l'exposition industrielle. Avec un temps de vie de 5h dans l'atmosphère, il a un rayon de diffusion relativement faible par rapport à ses sources d'émission. Les teneurs ainsi observées, qui semblent être décroissantes en s'éloignant du point majeur de Port-de-Bouc, pourraient ainsi mettre en évidence une source majeure de COV proche de cette station qui pourrait impacter les zones avoisinantes comme Fos-sur-Mer ou Lavéra.




*Evolution par quinzaine des teneurs de quatre COV*

## Évaluation de l'effet du trafic routier




*Résultats concernant l'ensemble des COV de la station Grans route.*

Le gradient de distance par rapport à l'autoroute montre que la station proche de l'A54 (40 m) ne présente pas de teneurs en COV supérieures aux deux autres stations placées respectivement à 110 m et 170 m, ce qui limite l'influence du trafic routier sur les niveaux d'exposition aux COV. Ainsi, les quantités significativement plus importantes de COV analysées au sein des stations de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra apparaissent très peu influencées par le facteur routier, plaçant ainsi la source industrielle comme responsable d'une très grande majorité des concentrations en COV observées ici. De plus, l'étude des BTEX et des alcanes n'ayant pas révélé un impact urbain visible, l'exposition industrielle semble être prépondérante sur l'ensemble de nos stations d'études.

En observant l'évolution temporelle concernant la station Grans-Route, les deux premières semaines de prélèvement affichent une exposition en COV atmosphérique supérieure en comparaison des six semaines d'échantillonnage suivantes. Cette évolution des concentrations est cohérente et comparable aux évolutions déjà observées sur l'ensemble des stations d'étude, avec de fortes valeurs sur les quinze premiers jours. Ces variations des concentrations atmosphériques en COV relativement homogènes entre les stations, sembleraient indiquer une source d'exposition commune entre l'ensemble des stations à l'étude. Ainsi, la source d'exposition qui impacte les stations telles que Fos-sur-Mer ou Port-de-Bouc impacterait aussi amplement à l'extérieur de la zone industrielle.

## Relations entre COV et autres polluants atmosphériques : cas de la station Groupe scolaire Gérachios

Les mesures atmosphériques réalisées au sein du groupe scolaire Gérachios ont permis de mettre en évidence que l'ensemble des paramètres étudiés ici (COV, PM1, PM10 et $SO_2$) affichent une teneur plus importante lors de la première quinzaine d'exposition. Les roses de pollution effectuées pour les PM1 et $SO_2$ laissent apparaître une contamination très limitée en conditions de mistral. Le mistral, qui a dominé au cours de la période d'étude, semble avoir une influence très importante sur l'exposition de cette station concernant l'ensemble des paramètres mesurés ici. Même si l'exploitation de ces résultats n'a pas mis en évidence de fortes corrélations entre ces paramètres, il s'avère que les teneurs atmosphériques en $SO_2$ et PM1 semblent évoluer de la même façon, consolidant les résultats de la campagne CAMESCOP. Le $SO_2$, et les PM1 étant très fortement liés aux activités industrielles, l'évolution sensiblement analogue des teneurs totales en COV avec le $SO_2$ et les PM1 durant les différentes quinzaines d'étude pourrait de nouveau souligner l'importance de l'impact industriel sur l'échantillonnage atmosphérique des COV.

*Concentrations moyennes en polluants à Fos Gérachios*

| | PM1 (particules/cm3) | PM10 ($\mu g.m^{-3}$) | $SO_2$ ($\mu g.m^{-3}$) | $COV_{tot}$ ($\mu g.m^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| 1ère quinzaine | 9350 | 29,2 | 4,7 | 11,3 |
| 2ème quinzaine | 8460 | 26,1 | 3,5 | 7,7 |
| 3ème quinzaine | 8330 | 20,8 | 3,0 | 5,3 |
| 4ème quinzaine | 6740 | 24,1 | 2,6 | 4,2 |

# Sommaire

Synthèse Générale....5
Introduction....11
I – CONTEXTE GENERAL & CONDITIONS D'ETUDE....12
I.1 Les Composés Organiques Volatils (COV)....12
I.1.1. Généralités....12
I.1.2. Sources....12
I.1.3. Impacts....14
I.2. Conditions d'étude....19
I.2.1. Zone d'étude....19
I.2.2. Observatoire Citoyen de l'Environnement....21
I.2.3. Stations d'étude....22
I.2.4. Moyens expérimentaux mobilisés....28
I.3. Conditions météorologiques....30
I.3.1. Températures et pluviométrie....30
I.3.2. Conditions de vent....31
I.4. Données de surveillance de la qualité de l'air....33
I.4.1. Dioxyde de soufre....33
I.4.2. Particules (PM10)....36
II – CARACTERISATION DES COV DANS LA ZONE D'ETUDE....39
II.1. Résultats généraux....39
II.2. BTEX....40
II.3. Alcanes....45
II.4. Autres COV....49
II.5. Évaluation de l'effet du trafic routier....53
II.5.1. Contexte et contribution routière....53
II.5.1. Résultats....54
II.6. Relations entre COV et autres polluants atmosphériques : cas de la station de Fos-3 (Groupe scolaire Gérachios)....56
III. ÉLÉMENTS DE COMPARAISON POUR LES BTEX....60
III.1. Région de Fos, en 2014....60
III.2. Région de Fos, 13 ans auparavant....61
III.3. Région de Dunkerque....63
Conclusion générale....65
Bibliographie....67
Liste des tableaux....73
Annexes....74

# INTRODUCTION

Le pourtour de l'Étang de Berre est caractérisé par une très forte industrialisation qui regroupe quatre sites majeurs (Fos, Lavéra, La Mède et Berre), cohabitant avec des zones urbaines à forte densité de population abritant plus de 400 000 habitants ainsi que la Zone Industrialo-Portuaire de Fos-sur-Mer (ZIP de Fos). Avec près de 10 000 ha, celle-ci occupe plus du quart de la superficie du SAN Ouest-Provence (Métropole Aix-Marseille Provence - Conseil de Territoire Istres Ouest Provence), et comporte à la fois de nombreuses industries (raffinerie, sidérurgie, chimie, incinérateurs de déchets, cimenterie, centrales thermiques) et des terminaux maritimes d'envergure internationale. À titre d'exemple, cette zone représente plus de 25 % de la production d'acier en France, c'est aussi le premier port français et de Méditerranée ainsi que le troisième port mondial pour le trafic pétrolier [GPMM, 2012]. L'ensemble de ces activités engendrent d'importantes émissions de gaz, de Composés Organiques Volatils (COV) et de particules dans l'atmosphère. Selon l'inventaire compilé lors de l'évaluation de risque sanitaire de la zone (ERS/Z) de Fos, les industries émettraient, sur ce territoire, une très large majorité des oxydes d'azote (NOx : 10 700 $t.an^{-1}$) et du dioxyde de soufre ($SO_2$ : 12 300 $t.an^{-1}$), ainsi qu'une grande quantité de COV (3 000 $t.an^{-1}$) [SPPPI, 2008].

La détermination de la concentration atmosphérique en COV est, depuis plusieurs années, un domaine de recherche en plein essor en raison de leurs effets directs sur la santé et des effets environnementaux indirects à travers la contribution à la formation d'ozone, par exemple. En présence de NOx et de rayonnement ultraviolet, les COV réagissent avec des espèces radicalaires (notamment les radicaux ·OH) pour former l'ozone troposphérique (Atkinson, 2000). Ils sont également impliqués dans la production d'aérosols (Fuzzi et al., 2006), pouvant ainsi avoir un impact climatique et sanitaire non négligeable. Certaines études ont pu révéler des liens entre l'exposition aux COV et des effets néfastes sur la santé, tels que des maux de gorge, des malaises et des étourdissements, une augmentation du risque d'asthme, des affections du systèmes nerveux, du système immunitaire ou encore du système reproducteur (Ras et al., 2010). Certains COV, tels que le benzène, le 1,3-butadiène et le formaldéhyde ont également des effets mutagènes ou cancérigènes avérés lors d'une exposition à long terme (Zhang et al., 2012 ; IARC Monographs, 2012). Les émissions routières et industrielles, en particulier des industries du pétrole, sont les principales sources anthropiques de COV dans l'air urbain (Cetin et al., 2003 et Watson et al., 2001). En conséquence, la connaissance des niveaux de COV atmosphériques dans l'air ambiant ainsi que les processus de dispersion qui sont étroitement liés aux conditions météorologiques, en particulier dans les zones fortement industrialisées, sont cruciaux pour comprendre leurs influences sur la santé humaine et la qualité de l'air urbain, de mieux identifier et appréhender les sources d'émissions respectives de ces polluants (Pekey & Yilmaz, 2011).

Pour répondre aux préoccupations des différents acteurs locaux et améliorer la connaissance de la pollution de l'air par les COV sur la région de Fos-sur-Mer, l'Institut Écocitoyen a mis en place, avec le concours de plusieurs volontaires, une campagne de mesures atmosphériques en COV de 2 mois entre avril 2015 et juin 2015. Le principal objectif de cette campagne était de fournir une évaluation des concentrations en COV de type BTEX et hydrocarbures, leurs variations sur une période courte et leur distribution géographique sur une zone d'étude relativement importante à l'aide d'échantillonneurs passifs. Disposées au sein de zones exposées à de multiples sources (industries, trafic routier, urbanisation), ainsi que dans des zones urbaines, littorales ou rurales, les mesures avaient également pour ambition de mettre en évidence l'impact potentiel des centres industriels locaux sur la nature et la quantité de ces COV dans l'air ambiant. De plus, ces prélèvements accompagnaient un autre travail visant à vérifier une possible relation entre l'exposition aux COV et la croissance du *Petunia hybrida*, une espèce végétale particulièrement sensible au COV et pouvant être utilisée en biosurveillance.

# I – CONTEXTE GENERAL & CONDITIONS D'ETUDE

## I.1 Les Composés Organiques Volatils (COV)

### I.1.1. Généralités

La définition d'un composé organique volatil repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. La directive du 11 mars 1999 (Commission Européenne, 1999), relative à la réduction des émissions de composés organiques, définit les COV comme tout composé (à l'exclusion du méthane) contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier pouvant être partiellement ou totalement substitué par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote) et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa, ou plus, à une température de 293,15 K (20 °C). Ces composés se trouvent donc à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de température et de pression. Ceux-ci peuvent être regroupés au sein de grandes familles définies en fonction de leur formule chimique, dont chacune possède globalement des propriétés physico-chimiques caractéristiques, bien qu'il puisse exister parfois des différences majeures au sein même de ces familles, du point de vue toxicologique. Les alcanes, les alcènes, les hydrocarbures aromatiques, les aldéhydes et les cétones comptent parmi les familles de composés qui contribuent, pour la plus grande part, aux émissions atmosphériques nationales en COV. Plusieurs milliers de substances chimiques peuvent être assimilées aux COV dont un grand nombre sont particulièrement utilisées dans le domaine industriel. La concentration atmosphérique en COV est de l'ordre de quelques $\mu g.m^{-3}$ en milieu éloigné de sources d'émission et peut atteindre plusieurs centaines de $\mu g.m^{-3}$ en milieu urbain et industriel (Seinfeld and Pandis, 1998 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

### I.1.2. Sources

À l'échelle de notre planète, les sources naturelles de COV représentent plus de 90 % des rejets atmosphériques et ne présentent pas de danger particulier pour la santé (Müller, 1992 ; Brasseur et al., 1999). Toutefois, à l'échelle de pays industrialisés comme la France, les quantités émises concernant les COV atmosphériques anthropiques sont bien supérieures aux sources naturelles locales, mais également très différentes en terme de composition. Les COV sont contenus dans de nombreux produits manufacturés tels que les peintures, les adhésifs, les produits pétroliers et les plastiques. Ils peuvent aussi bien être émis par combustion (trafic, industrie, chauffage…), par évaporation lors de leur confection ou lors de leur stockage et de leur utilisation. En 2014, la quantité de COV rejetée dans le compartiment atmosphérique a été estimée à plus de 748 000 t (CITEPA), concernant un nombre varié et important de secteurs d'activité. Il est estimé que les principaux secteurs impliqués dans ces émissions en France métropolitaine sont le secteur résidentiel/tertiaire, les industries et le transport routier, avec respectivement une participation de 40 %, 33 % et 1 % en 2013.(**Figure 1**).

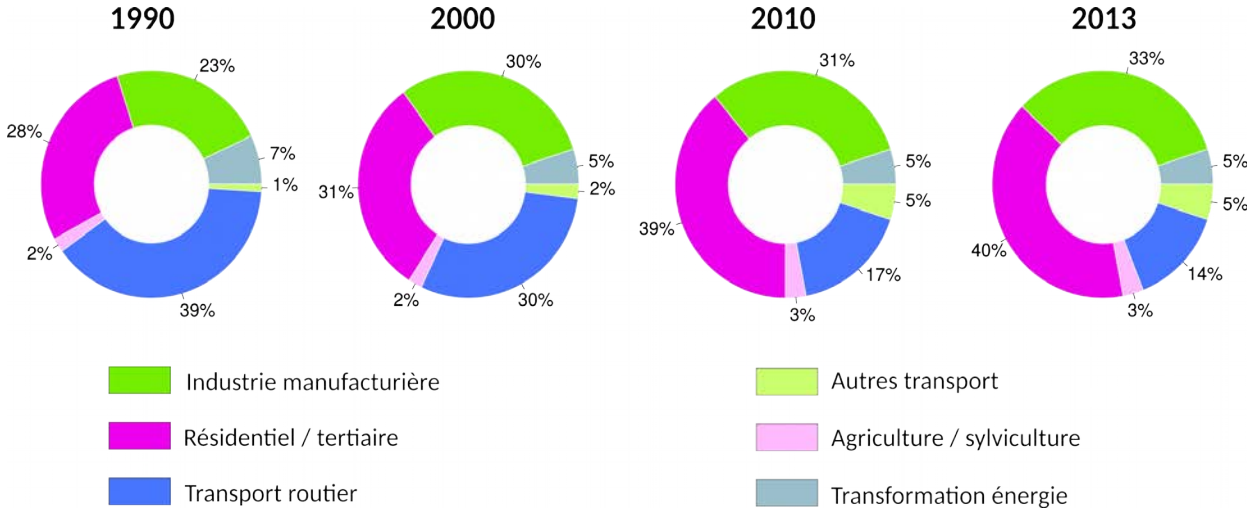



*Figure 1 : Principaux secteurs impliqués dans les émissions de COV en France entre 1990 et 2012 (CITEPA).*

Les rejets atmosphériques en COV ont été fortement réduits ces dernières années. Depuis 1988, les émissions françaises en COV ont diminué de 73 % (**Figure 2**). À noter que cette date fait référence au premier protocole de réduction des émissions de COV dans l'atmosphère, mis en œuvre dans le cadre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance. Au sein de cette convention, huit protocoles sont entrés en vigueur. Parmi eux, le protocole de Genève ratifié par la France en 1997, visait à réduire les émissions de COV de 30 % avant 1999. Ensuite, c'est la Commission européenne qui a obtenu de 26 pays, dont la France, la ratification du protocole de Göteborg visant à fixer pour 2010 des plafonds d'émissions de dioxyde de soufre ($SO_2$), d'ammoniac ($NH_3$), d'oxydes d'azote ($NO_x$), et les émissions atmosphériques de composés organiques volatils, afin de limiter les impacts induits par la pollution atmosphérique sur la santé et l'environnement. La France a respecté les obligations de réduction et de plafond dès 2007. Le protocole de Göteborg a ensuite fait l'objet d'une révision en 2012, visant une réduction de 43 % par rapport à l'année de référence 2005, soit un plafond calculé de 719 Kt.

### I.1.3. Impacts

- **Impact environnemental**

La famille de COV et la structure même des composés à l'intérieur de chaque famille chimique vont directement déterminer leur comportement et leur persistance dans l'air (**Tableau 1**), qui varie de quelques heures pour l'isoprène, à plusieurs jours pour le benzène ou encore plus d'une année pour le 1,1,2,2-Tétrachloroéthane. En plus d'avoir les caractéristiques d'un gaz à effet de serre direct, les COV réagissent sous l'effet du rayonnement solaire avec des radicaux libres, pouvant ainsi perturber le cycle naturel de l'ozone et conduisant à la formation additionnelle d'ozone troposphérique. Ainsi, les COV sont susceptibles d'entraîner des pics de pollution et de participer au réchauffement global (Shao et al, 2007 ; De Richter et Caillol, 2011). La capacité de chacun des COV à produire de l'ozone varie ; ainsi les alcènes sont parmi les plus producteurs d'ozone. Cette diversité de COV avec des propriétés physico-chimiques propres et des réactivités variables vis-à-vis des divers oxydants atmosphériques (radicaux libres, NOx, ozone...) génère un ensemble d'une grande complexité. L'impact direct de ces composés se répercute, ainsi, principalement sur des échelles locales et régionales, et indirectement à l'échelle mondiale. La contribution des composés aromatiques volatils au bilan de l'ozone dans le panache des grandes agglomérations est suspectée d'être de l'ordre de 30 à 40 % (Calvert et al., 2002).

Outre la formation additionnelle d'ozone, certains COV peuvent entraîner un impact direct sur le développement de certains végétaux. Les travaux de Posthumus (1983) ont été parmi les premiers à étudier la sensibilité de certaines plantes, notamment *Petunia hybrida*, en fonction de la concentration atmosphérique en COV. Une pollution par ces derniers entraîne chez les pétunias une réduction de leur développement ainsi que l'apparition de modifications morphologiques visibles à l'œil nu. Parmi les nombreux COV présents dans l'air, les pétunias sont particulièrement sensibles à l'éthylène (Underwood et al, 2005). Il a ainsi été montré que l'éthylène, produit naturellement par les plantes, est un régulateur de croissance. Il favorise la synthèse de gibbérelline et peut induire la sénescence des plantes après la pollinisation (Yang et al., 2007). C'est ce qui explique pourquoi, même à de très faibles concentrations, l'éthylène peut être préjudiciable pour les plantes. Ainsi, la réduction de la floraison et de la croissance dans les plants de pétunia peut s'observer dès une exposition à 25 ppb d'éthylène (Abeles, 1973 ; Underwood et al, 2005 ; Singh et Tripathi, 2007). De par cette sensibilité, les pétunias sont à l'étude pour évaluer et mettre en évidence les niveaux d'exposition à l'éthylène, en mesurant leur floraison et leur croissance ( Pleijel et al., 1994 ; Tonneijcka et al., 2003).

*Tableau 1 : Comportement et durée de vie de plusieurs COV dans l'air. (Atkinson, R; 1994)*

| $10^{-6}$ g d'$O_3$ formé pour 1 $m^3$ d'air | COV | k (OH) ($cm^3$/molécules) | temps de 1/2 vie |
|---|---|---|---|
| | **ALCANES** | | |
| | méthane | 6,86E-015 | 3 ans |
| 1 | éthane | 2,57E-013 | 28 jours |
| 1,75 | propane | 8,40E-013 | 9 jours |
| 2,02 | isobutane | 2,33E-012 | 3 jours |
| 4,22 | butane | 2,54E-012 | 3 jours |
| 7,52 | isopentane | 3,90E-012 | 2 jour |
| 2,41 | pentane | 3,94E-012 | 4 jours |
| 1,13 | hexane | 6,51E-012 | 1 jour |
| | 2-méthylpentane | 5,60E-012 | 1,3 jour |
| | 3-méthylpentane | 5,70E-012 | 1,3 jour |
| | 2,2-diméthylbutane | 2,32E-012 | 3 jours |
| | 2,3-diméthylbutane | 5,99E-012 | 1,2 jour |
| 0,51 | heptane | 7,15E-012 | 1 jour |
| 0,28 | octane | 8,68E-012 | 20 h |
| | 2,3,4-triméthylpentane | 7,00E-012 | 1 jour |
| | nonane | 1,02E-011 | 17 h |
| | décane | 1,16E-011 | 15 h |
| | cyclohexane | 7,49E-012 | 23 h |
| | méthylcyclohexane | 1,04E-011 | 17 h |
| 0,33 | isooctane | 3,59E-012 | 2 jours |
| | | | |
| | **ALCENES** | | |
| 15,77 | éthylène | 8,52E-012 | 20 h |
| 9,5 | propène | 2,63E-011 | 6 h 30 |
| 2,77 | 1-butène | 3,14E-011 | 5 h 30 |
| 2,47 | C2-butène | 5,64E-011 | 3 h |
| 3,24 | T2-butène | 6,40E-011 | 2,7 h |
| | isobutène | 5,14E-011 | 3,4 h |
| 1,17 | 1-pentène | 3,14E-011 | 5,5 h |
| 1,13 | C2-pentène | 6,50E-011 | 2,7 h |
| 2,1 | T2-pentène | 6,70E-011 | 2,6 h |
| | 3-méthyl-1-butène | 3,18E-011 | 5,5 h |
| | 2-méthyl-1-butène | 6,10E-011 | 2,9 h |
| 2,78 | 1,3-butadiène | 6,66E-011 | 2,6 h |
| | cyclopentène | 6,70E-011 | 2,6 h |
| 3,8 | isoprène | 1,01E-010 | 1,7 h |

*Tableau 1 : Comportement et durée de vie de plusieurs COV dans l'air. (Atkinson, R; 1994)*

| $10^{-6}$ g d'$O_3$ formé pour 1 $m^3$ d'air | COV | k (OH) ($cm^3$/molécules) | temps de 1/2 vie |
|---|---|---|---|
| | **ALCYNES** | | |
| 1,76 | acétylène | 9,00E-013 | 8 jours |
| | propyne | 5,90E-012 | 1 jour |
| | | | |
| | **AROMATIQUES** | | |
| 1,79 | benzène | 1,20E-012 | 6 jours |
| 18,53 | toluène | 5,96E-012 | 1,2 jours |
| 3,57 | éthylbenzène | 7,10E-012 | 1 jour |
| 9,34 | o-xylène | 1,37E-011 | 13 h |
| 32,14 | m-xylène | 2,36E-011 | 7 h |
| 32,14 | p-xylène | 1,43E-011 | 12 h |
| | 1,3-éthyltoluène | 1,92E-011 | 9 h |
| | 1,4-éthyltoluène | 1,21E-011 | 14 h |
| | 1,2,3-triméthylbenzène | 3,27E-011 | 5,3 h |
| | 1,2,4-triméthylbenzène | 3,25E-011 | 5,3 h |
| | 1,3,5-triméthylbenzène | 5,75E-011 | 3 h |
| | styrène | 5,80E-011 | 3 h |

- **Impact sur la santé**

Étant donné leurs propriétés physico-chimiques et toxicologiques variées, les COV peuvent entraîner une exposition directe plus ou moins nocive pour l'homme. Les risques sanitaires inhérents à une exposition aux COV dépendent directement de la toxicité, de la concentration de la molécule mise en cause et des mélanges. Par ailleurs, la voie d'exposition (respiratoire, cutanée, digestive) ou encore la durée et la composition du mélange de ces composés vont définir les risques liés à l'incorporation de ces composés dans le corps humain. Les effets engendrés par une exposition aiguë (concentrations élevées) et chronique (faibles concentrations, mais à des expositions longues ou répétées) sont souvent mal connus.

Selon l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), les effets sanitaires directs des COV sont très diversifiés et de gravité variable : action cancérogène et mutagène, irritations cutanées, irritations des organes respiratoires, irritations des yeux, maux de tête, troubles cardiaques, troubles digestifs, troubles rénaux et hépatiques et troubles du système nerveux. Pour la plupart des COV, un des principaux effets d'une exposition aiguë est l'irritation des yeux, du nez, de la gorge ou de la peau. Plusieurs études ont mis en évidence ce pouvoir irritant des COV. Ainsi, une étude évoque le fait que certains COV peuvent entraîner une irritation oculaire (Wolkoff et al., 2003). Également, une relation dose-effet a été constatée dans le cas d'irritations oculaires liées à des expositions contrôlées à des mélanges de COV (Hempel-Jorgensenet al., 1999). Par ailleurs, des études sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments de travail ont montré que des réactions entre certains COV, notamment des alcènes et l'ozone ou d'autres molécules (radicaux hydroxyles, etc.), conduisent à la formation de composés irritants. On trouve par exemple des composés oxygénés tels que le methylglyoxal ou le glycoaldéhyde (Wolkoff et al., 2006 ; Anderson et al., 2007). L'exposition à de faibles concentrations de COV sur une longue période peut affecter l'organisme, avec des effets variés sur diverses fonctions de l'organisme, mais aussi des effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction et le développement. Particulièrement, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène (que l'on regroupe généralement sous l'abbréviation BTEX) sont de plus en plus au cœur de l'attention de la communauté scientifique en raison de leur forte volatilité et de leur toxicité potentielle. D'une manière générale, des relations entre les émissions locales de COV et l'incidence de certains cancers, notamment du cerveau, du système nerveux, du système endocrinien et de la peau, ont été observées (Boeglin et al., 2006). Une augmentation du risque de cancer du sein a également été constatée chez des femmes militaires exposées à un ou plusieurs COV (Rennix et al., 2005). Chez l'enfant, des associations entre l'exposition prénatale aux COV (déterminée à partir de l'adresse de naissance et de l'existence de sites industriels locaux utilisant des COV ou des procédés de combustion) et le risque de nombreux cancers, notamment de leucémies, ont été retrouvés (Knox, 2005).

Pourtant, concernant les COV toxiques, seule la mesure du benzène est réglementée dans l'air. L'objectif de qualité annuel réglementé par la directive européenne 2000/69/CE (Commission européenne, 2000) est de 2 $\mu g.m^{-3}$ (0,63 ppbv) concernant la réglementation française, et la valeur-limite pour la protection de la santé humaine est de 5 $\mu g.m^{-3}$ (1,57ppbv) en moyenne annuelle. De nombreuses études réalisées en milieu professionnel ont montré, par exemple, qu'une exposition chronique au toluène à des concentrations comprises entre 30 et 130 ppm induit, entre autres, des atteintes neurologiques (Neubert et al., 2001 ; Eller et al., 1999 ; Cavalleri et al., 2000). De même, un grand nombre de composés organochlorés font aujourd'hui partie de la liste des polluants atmosphériques dangereux établie par l'agence américaine de l'environnement (US-EPA), la plupart étant classés "cancérigènes possibles". Au niveau européen, cinq composés chlorés (dichloroéthane, dichlorométhane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène et chloroéthylène) ont été identifiés par un groupe d'experts de l'Organisation Mondiale de la Santé comme ayant un impact sanitaire et environnemental potentiellement important en Europe.

## I.2. Conditions d'étude

### I.2.1. Zone d'étude

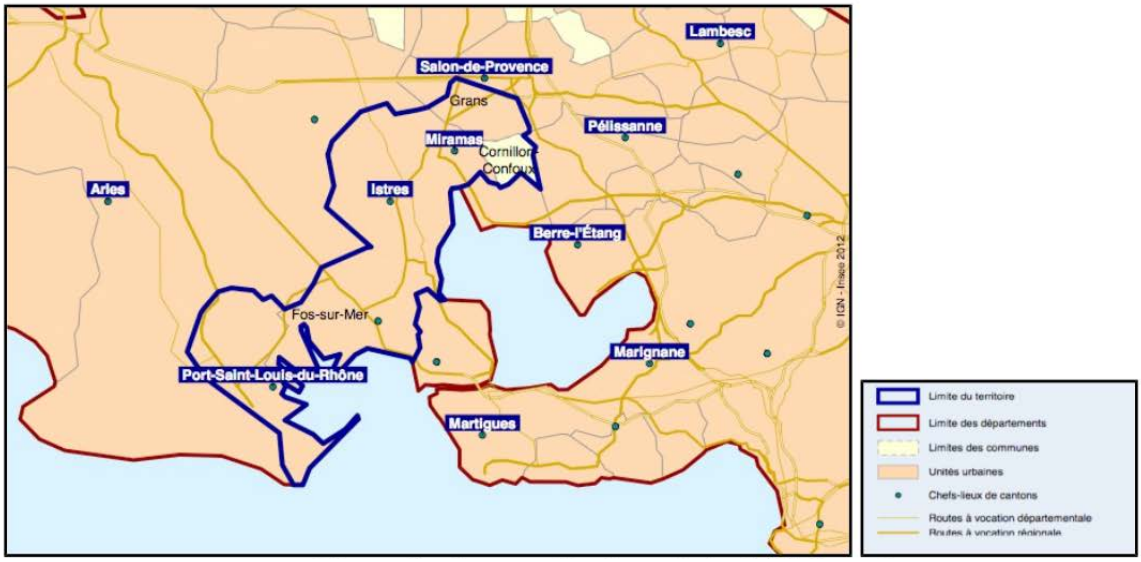



*Figure 3 : Cartographie du territoire SAN Ouest Provence.*

Situé à l'Ouest des Bouches-du-Rhône, le SAN Ouest Provence est un établissement de coopération intercommunale doté d'une gouvernance propre qui regroupe six communes : Grans, Cornillon-Confoux, Istres, Miramas, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, pour une superficie totale avoisinant les 355 $km^2$ avec plus de 100 000 habitants (**Figure 3**). Au carrefour de la mer Méditerranée, de la Camargue, de la plaine de Crau et de la vallée du Rhône, ce territoire est au cœur de nombreux enjeux environnementaux et sanitaires en confrontant un paysage industriel marqué face à une urbanisation importante et de nombreuses zones à fort intérêt écologique (Parc national de Camargue, réserve naturelle de la Crau, sept zones Natura2000, dont quatre d'intérêt communautaire et trois zones de protections spéciales).

L'étang de Berre a joué un rôle précurseur dans l'industrialisation de ce territoire durant la première moitié du XXe siècle, dans le but de créer un espace économique complémentaire à la cité phocéenne. Logiquement, la Zone Industrialo-Portuaire (ZIP), ensuite créée, est progressivement devenue la première zone portuaire de France et d'Europe du Sud et l'un des plus importants sites industriels au niveau européen. Basée sur des atouts majeurs comme des plates-formes industrielles lourdes, un port en eau profonde et un réseau de communications maritimes, routières, ferroviaires, fluviales et aériennes de qualité, ce sont plus de 10 000 ha de grands groupes industriels de sidérurgie, pétrochimie, chimie ou encore d'énergie qui se partagent la zone. Des industriels comme Total et Esso (pétrochimie), ArcelorMittal et Ascométal (sidérurgie), LyondellBasel, KemOne et Naphtachimie (chimie), ou Kerneos (fabrication de ciment), avoisinant deux incinérateurs de déchets, représentent un panel d'industries lourdes fortement émettrices en polluants atmosphériques dont les COV. En regardant en détail les chiffres fournis par certains exploitants du territoire Ouest-Provence et de sa périphérie (**Tableau 2**), on note toutefois un net recul du rejet atmosphérique en COV de la part des industriels de la zone.

*Tableau 2 : Evolution du rejet en COV (tonne) des industries lors d'enquêtes annuelles en application de l'arrêté 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets (iREP).*

| Ville | Nom exploitant | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Martigues | NAPHTACHIMIE | 1433 | 1095 | 1025 | 674 | 1308 | 929 | 333 | 387 | 320 |
| Martigues | INEOS | 1244 | 1254 | 1239 | 1238 | 1171 | 734 | 683 | 560 | 570 |
| Martigues | INEOS derivative | nc | nc | nc | 359 | nc | 394 | 359 | 349 | 76 |
| Martigues | INEOS Chemicals | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | 270 |
| Berre l'Etang | CPB Raffinerie | 1101 | 1080 | 829 | 663 | 833 | 847 | 275 | 59 | nc |
| Fos | ESSO Raffinage | 660 | 891 | 795 | 662 | 530 | 592 | 603 | 549 | 528 |
| Berre l'Etang | BPO | 1319 | 1255 | 1078 | 839 | 525 | 428 | 404 | 503 | 532 |
| Martigues | KEM ONE | 695 | 631 | 491 | 446 | 479 | 438 | 409 | 357 | 411 |
| Berre l'Etang | CPB UCB | 1809 | 1605 | 1575 | 1165 | 347 | 273 | 318 | 313 | 305 |
| Fos | ARCELORMITTAL | 533 | 436 | 452 | 283 | 341 | 504 | 514 | 576 | 379 |
| Fos | KEM-ONE | 228 | 268 | 638 | 212 | 239 | 179 | nc | 154 | 188 |
| Fos | LYONDELL CHIMIE | 155 | 133 | 136 | 97 | 99 | 62 | 48 | 69 | 53 |
| Fos | Dépôts pétrolier | 78 | 62 | 111 | 83 | 67 | 63 | 59 | 72 | 77 |
| Fos | GIE TERMINAL | 59 | 67 | 64 | 56 | 65 | 63 | 41 | 42 | 41 |
| Berre l'Etang | CPB Dépot | 64 | 60 | 60 | 57 | 49 | 49 | 35 | nc | nc |
| Fos | SPSE | 58 | 53 | 48 | 44 | 42 | 35 | 34 | nc | nc |
| Port-St-Louis-du-Rhône | TOTAL | 26 | 28 | 34 | 34 | 32 | nc | nc | nc | nc |
| Martigues | Fluxel Lavéra | 274 | nc | nc | nc | nc | nc | nc | nc | 539 |
| Fos | Fluxel Fos | 236 | 56 | nc | nc | nc | nc | nc | 136 | 134 |
| | | **9972** | **8974** | **8575** | **6912** | **6127** | **5590** | **4115** | **4126** | **4423** |

Aujourd'hui, cela entraîne toujours une quantité émise de COV atmosphériques importante, dépassant encore en 2014, 4400 t d'émissions déclarées. A l'origine d'une économie florissante sur le territoire, encore prospère de nos jours, la ZIP de Fos, l'Étang de Berre et ses dépôts pétroliers sont aujourd'hui au centre de nombreux questionnements de par leur incontestable participation à la détérioration de la qualité de l'air et son impact sur la santé des habitants et sur leur environnement.

### I.2.2. Observatoire Citoyen de l'Environnement

Cette campagne de mesure de la concentration atmosphérique en COV s'inscrit dans le cadre de l'Observatoire Citoyen de l'Environnement (OCE). L'OCE vise à répondre à une demande croissante sur les impacts écologiques et sanitaires des zones industrielles du Golfe de Fos et de l'Etang de Berre, en intégrant la population directement dans une approche scientifique, permettant à la fois d'être une source informative mais également de fonder des échanges sur un socle de confiance entre science et information. VOCE propose ainsi aux citoyens d'observer leur environnement, en participant directement à certaines études lancées par l'Institut Écocitoyen ou même en proposant des suivis des milieux. Ces études, basées au départ sur des protocoles scientifiques réalisés en étroite collaboration entre les chercheurs de l'Institut et les volontaires, intègrent, au moins à une étape, l'action des volontaires dans l'acquisition de données. Les volontaires peuvent ainsi être amenés à intervenir lors des phases préliminaires (reconnaissances de terrain, historiques d'usages, choix d'espèces…) et des phases opérationnelles (réalisations de prélèvements, suivis de paramètres,…). L'intérêt mutuel est ainsi de répondre à un questionnement précis à l'aide de connaissances scientifiques en réalisant des études d'une ampleur multipliée par l'intervention des volontaires.

Ces travaux concernant l'étude des COV dans le compartiment atmosphérique intègrent une étude initiée par l'Institut en partenariat avec les volontaires, ayant pour but à la fois de caractériser la concentration de certains COV dans l'air, mais également de savoir si cette concentration est corrélée avec une perturbation du développement morphologique chez un végétal bien identifié, *Petunia hybrida*. Une première étude ciblée sur le développement morphologique de cette plante, en fonction de son exposition (industrielle, urbaine ou rurale), a montré une baisse significative du développement de plusieurs paramètres (croissance, taille des fleurs, poids sec) en fonction de la proximité par rapport aux installations industrielles. Toutefois, l'absence d'instrument de mesure n'a pas permis de quantifier cette exposition supposée, limitant la portée des conclusions du travail. De nombreux paramètres pouvaient aussi avoir une incidence potentiellement élevée sur le développement de la plante, tels que la proximité de la mer, l'influence de la météorologie locale (…). C'est pourquoi, lors de la campagne 2015 de bioindication par *Pétunia hybrida* de la pollution atmosphérique en Composés Organiques Volatils, un capteur passif a été introduit au sein de chaque station afin de mesurer la concentration atmosphérique de certains COV, principalement de type hydrocarbures. Cette étude scientifique a ainsi mobilisé un total de 10 volontaires localisés autour des zones industrielles de Fos et Lavéra, jusqu'à Grans et Carry-le-Rouet pour une durée de 60 jours, afin d'accueillir les stations de prélèvement de COV.

### I.2.3. Stations d'étude

L'objectif du suivi des concentrations atmosphériques en COV est associé, d'une part, à l'évaluation d'une éventuelle corrélation avec le développement de *Petunia hybrida* et, d'autre part, à l'estimation à la fois de l'exposition de la population de la zone d'étude sur une période de deux mois, et de la disparité géographique des teneurs en COV (**Tableau 3**). La zone d'étude couvre ainsi huit villes pour un total de 17 stations, pour lesquelles la topographie et les sources d'exposition sont variées (Figure 1).

*Tableau 3 : Caractéristiques des stations d'études, distances aux industries et aux axes routiers majeurs les plus proches.*

| Nom station | Distance industrie | Distance axe routier majeur | Commune |
|---|---|---|---|
| Grans Témoin | >15km | 2km (N569) | Grans |
| Miramas 1 | >15km | 2,8km (N569) | Miramas |
| Miramas 2 | >15km | 450m (N569) | Miramas |
| Istres1 | 9km (ESSO Raffinage) | 850m (N1569) | Istres |
| Istres 2 | 7km (ESSO Raffinage) | 1,7km (N1569) | Istres |
| Fos 1 | 1km (ESSO Raffinage) | 200m (N568) | Fos-sur-Mer |
| Fos 2 | 800m (ESSO Raffinage) | 40m (N568) | Fos-sur-Mer |
| Fos 3 | 1,3km (ESSO Raffinage) | 700m (N568) | Fos-sur-Mer |
| Fos 4 | 4,5km (ArcellorMital) | 300m (N568) | Fos-sur-Mer |
| Lavéra | 1,5km(Ineos, KemOne martigues) | 2km (N568) | Martigues |
| PSL 1 | 4,7km(KemOne Fos, Lyondell) | 2,6km (D268) | Port-Saint-Louis-du-Rhône |
| PSL 2 | 5km(KemOne Fos, Lyondell) | 2,7km ((D268) | Port-Saint-Louis-du-Rhône |
| SNPB | 1,8km (Ineos, KemOne Martigues) | 1,9km N568 | Port-de-Bouc |
| Carry | 10km (Raffinerie La Mède) | 5km (A55) | Carry-le-Rouet |
| Grans-Route | >15km | 40m-170m A54 | Grans |

- **Fos-sur-Mer**

La ville est située aux abords de la ZIP. Quatre stations d'étude ont été installées sur cette commune de plus de 15 000 habitants (**Figure 4**). Les stations Fos 1 et Fos 2 étaient positionnées directement chez des volontaires participant à l'étude, la station Fos 3 installée au sein du groupe scolaire Gérachios et la station Fos 4 postée à l'Institut Ecocitoyen. Notons que la station d'étude Fos 3, située au sein d'un groupe scolaire, faisait également l'objet de plusieurs autres études et mesures au cours de la même période (suivi du nombre de particules ultrafines, étude des transferts sol/plante des polluants, bioindication par *Petunia hybrida*). Ces quatre stations d'étude sont localisées à moins de 1 km d'un axe routier important. Les stations Fos 1, Fos 2, Fos 3 et Fos 4 sont respectivement à 200 m, 40 m, 700 m et 300 m de la N568. Concernant la distance par rapport à une industrie lourde, les stations Fos 1, Fos 2 et Fos 3 sont installées dans un périmètre compris entre 800 m et 1,4 km de distance de la raffinerie ESSO. La station Fos 4 est, quant à elle, la station implantée à Fos la plus éloignée d'une industrie lourde, à plus de 4km du site sidérurgique ArcelorMital.




*Figure 4 : Cartographie des stations à Fos-sur-Mer.*

- **Port-Saint-Louis-du-Rhône du Rhône**

Deux stations d'études ont également été postées à Port-Saint-Louis-du-Rhône(**Figure 5**), une ville de plus de 8500 habitants, frontalière de la zone industrielle (moins de 10 km). Avec l'aide d'un volontaire, une station a été placée dans le centre urbain de la commune (PSL1) et une autre au jardin associatif le Poti-Rhône (PSL2). Les stations sont localisées à plus de 2,5 km d'un axe routier important (D268) et à plus de 4,5 km d'une industrie lourde (Lyondell, KemOne).




*Figure 5 : Cartographie des stations à Port-Saint-Louis-du-Rhône-du-Rhône.*

- **Lavéra, Port-de-Bouc et Carry-le-Rouet**

Lavéra et Port-de-Bouc sont deux sites à forte prédominance industrielle (**Figure 6**). La station Lavéra, située chez un volontaire, est à proximité du complexe industriel du même nom hébergeant la plus importante raffinerie du sud-est de la France (pouvant traiter 10 millions de litres de pétrole brut annuellement -INEOS-), ainsi qu'un site chimique majeur (fabriquant des monomères comme l'éthylène et le propylène et les transformant ensuite en plastique et intermédiaires chimiques). La station de Port-de-Bouc, se trouvant sur le port de plaisance de la ville au sein de la Société Nautique (SNPB), face au port pétrolier de Lavéra est, de plus, particulièrement exposée aux émissions des navires commerciaux. La station Carry, localisée au sein de la ville littorale de Carry-le-Rouet est, quant à elle, plus éloignée de toutes sources industrielles (à plus de 5 km de la raffinerie La Mède). Cette station nous permet de répondre à certains questionnements apparus lors de la campagne de biosurveillance par les pétunias réalisée en 2015 (Dauphin, 2015), à savoir si l'influence de la mer et ses émissions dans l'atmosphère (particules marines, sels de chlore ou de brome…) peuvent avoir un impact sur le développement morphologique des pétunias.

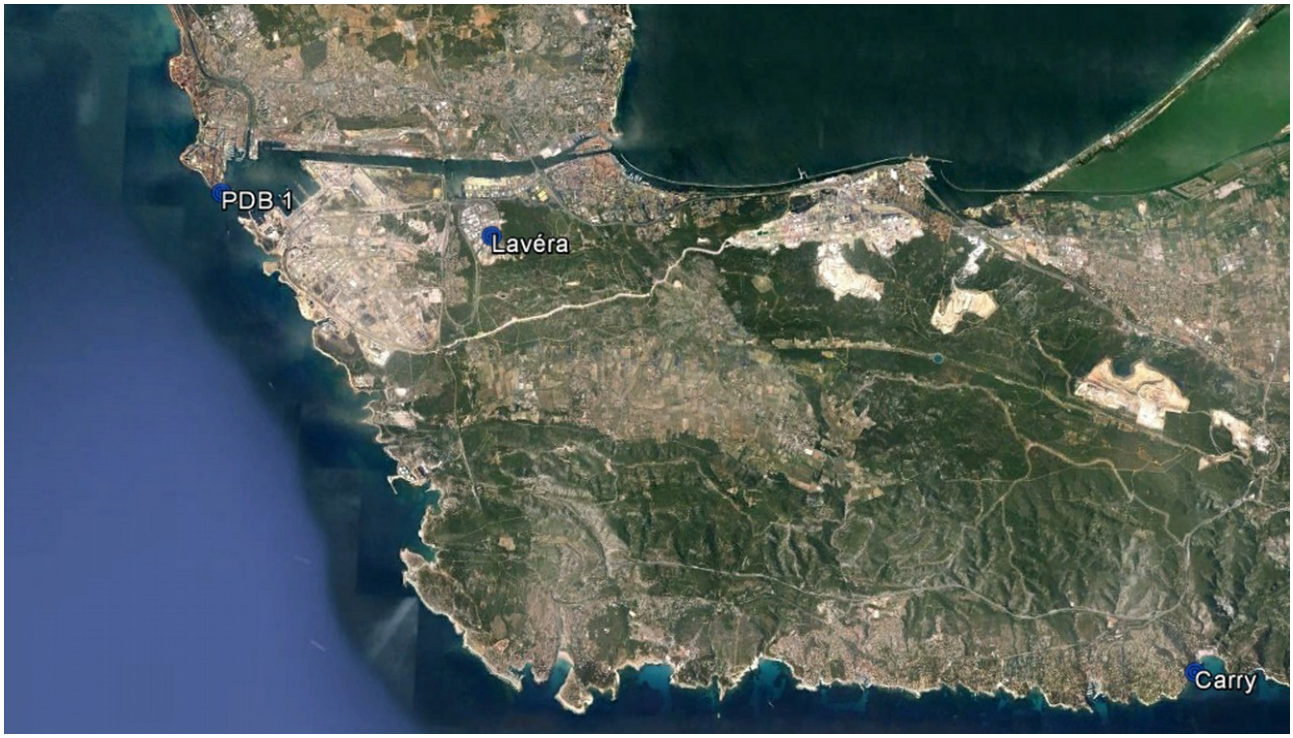



*Figure 6 : Cartographie des stations à Port-de-Bouc, Lavéra et Carry-le-Rouet.*

- **Istres et Miramas**

Les stations suivantes s'éloignent peu à peu de la prédominance industrielle pour laisser apparaître un paysage essentiellement urbain, voire déjà en partie rural. Situées à moins de 10 km de la zone industrielle, deux stations sont localisées au sein de la ville d'Istres directement chez des volontaires VOCE (**Figure 7**). Pour une population totale de plus de 42 000 habitants, ces deux stations témoignent d'une exposition urbaine et routière. En effet, les stations Istres 1 et Istres 2 sont localisée respectivement à 850m et 1,7 km d'un axe routier important (N1569). Aussi, deux stations ont été positionnées dans la ville de Miramas (Figure 8). Elles sont situées en périphérie de cette ville de plus de 25 000 habitants, correspondant à une exposition intermédiaire entre urbaine et rurale ; la première chez un volontaire (Miramas 1) et la deuxième au sein même du jardin associatif de la commune « les jardins familiaux de la Plaine de Couvent »(Miramas 2). Malgré une localisation essentiellement rurale, la station Miramas 2 se situe à moins de 500 m d'un axe routier important (N569).




*Figure 7 : Cartographie des stations  à Istres*




*Figure 8 : Cartographie des stations à Miramas.*

- **Grans Témoin et Grans Route**

Les stations localisées sur la commune de Grans sont les plus éloignées de la ZIP de Fos (>20 km). Au sein d'un paysage à dominance rurale, la station Grans témoin est la plus distante de toute forme d'exposition industrielle et routière de proximité. En raison de l'éloignement des sources de polluants atmosphériques et de son exposition aux COV *a priori* la plus faible, la station Grans Témoin (Figure 9) sera utilisée comme station de référence, comme dans le cadre de l'étude de bioindication par *Petunia hybrida* en 2015 (Dauphin, 2015).




*Figure 9 : Cartographie des stations à Grans.*

Enfin, trois stations regroupées sous le nom de « Grans Route » ont été choisies afin d'évaluer l'importance de la contribution routière aux teneurs en COV mesurées dans les autres stations. Situées au sein de la campagne grançoise, ces stations ont été placées suivant un gradient de distance par rapport à l'autoroute A54, afin d'observer les influences potentielles d'un axe routier majeur sur la concentration atmosphérique en COV et permettre ainsi de mieux interpréter les résultats obtenus dans des zones composées de sources multiples (industries, routes…). Les stations Grans R1, R2, et R3 se trouvent respectivement à une distance de 40 m, 110 m et 170 m du centre de l'autoroute (Figure 10), dont la moyenne journalière de circulation est de 30 000 à 40 000 véhicules. Il semble important de signaler la présence d'une haie de cyprès située entre l'A54 et nos sites de prélèvement, celle-ci pouvant avoir une action de « protection » limitant ainsi la contamination de nos cartouches de prélèvement.

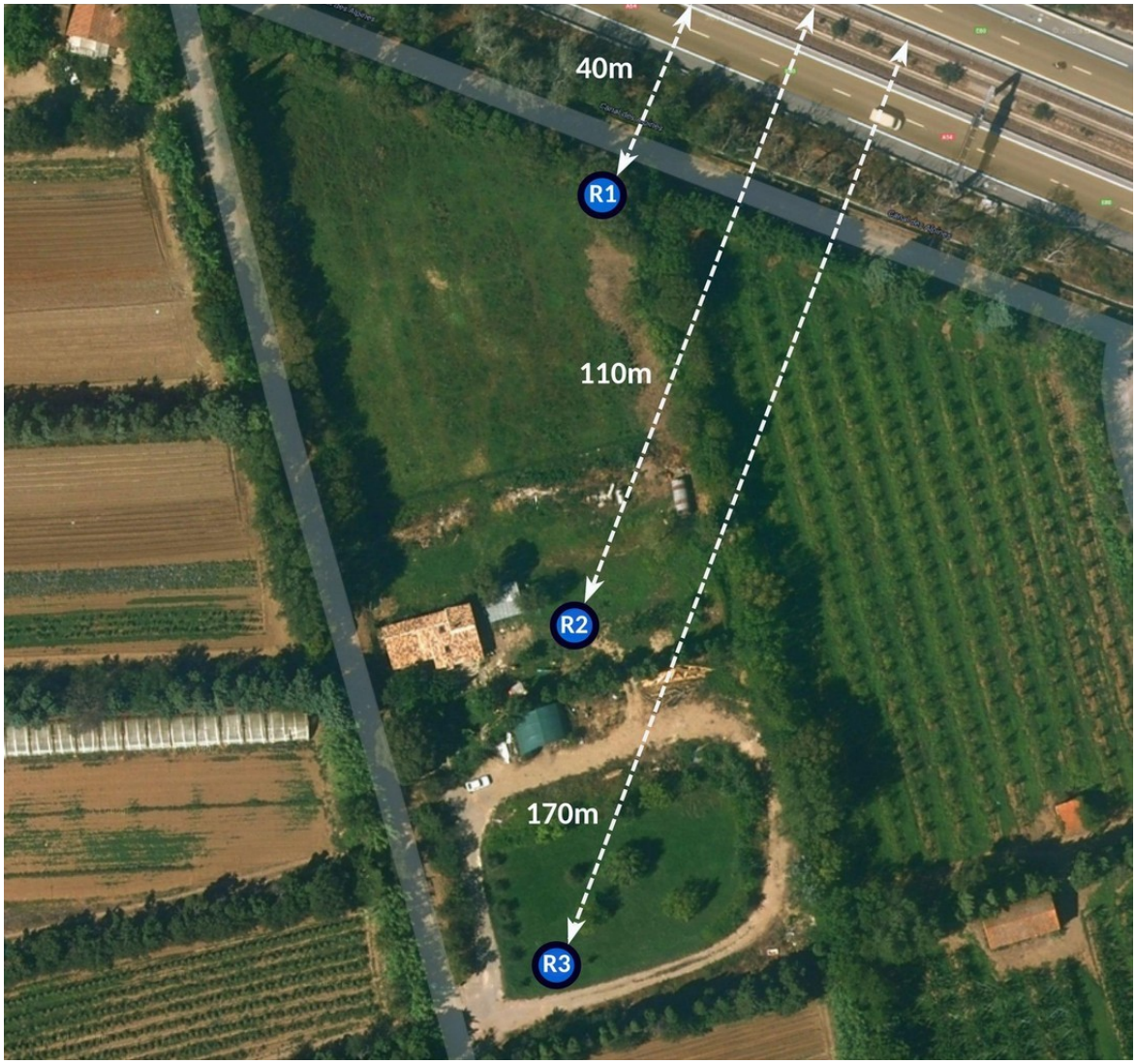



*Figure 10 : Cartographie des stations Grans-Route.*

### I.2.4. Moyens expérimentaux mobilisés

La méthode de prélèvement des COV atmosphériques utilisée pour cette étude est basée sur un échantillonnage passif des COV de type « hydrocarbures » à l'aide de cartouches Radiello 145 © (Sigma-Aldrich, USA). Cette méthode repose sur l'utilisation d'un charbon actif permettant de piéger certains polluants organiques atmosphériques par adsorption, suivant des cinétiques et des constantes d'équilibre bien connues dans les conditions d'utilisation, soit notamment pour une durée maximale d'environ 15 j d'exposition à l'air ambiant. La pièce de charbon actif (cylindre de 4,8 mm ) est assemblée à un corps diffuseur dédié, lui-même attaché à une plaque de montage permettant sa fixation sur de nombreux supports verticaux (Figure 11).




*Figure 11 : Dispositif d'échantillonnage passif par cartouche de prélèvement Radiello 145©.*

Une fois l'exposition terminée, les cartouches sont récupérées et retournées dans un délai de 72 h au laboratoire départemental de La Drôme dans une enveloppe réfrigérée. Celui-ci procède alors à l'analyse des COV par la chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse avec une désorption thermique automatique (ATD -GC/MS) après vaporisation des COV de la cartouche vers la colonne chromatographique par désorption thermique. Les concentrations atmosphériques sont alors recalculées à l'aide de coefficients de diffusion indiqués par le fournisseur selon la formule suivante :

$$C[ug.m^{-3}] = \frac{m[ug]}{Q_k[ml.min^{-1}].t[min]} 1.000.000$$

où :

C = Valeur moyenne de la concentration en µg.m$^{-3}$
m = masse en µg
t = temps d'exposition en minutes
$Q_k$ = Valeur du débit à la température K en Kelvin

Les valeurs de $Q_k$ sont corrigées en fonction de la température, afin de tenir compte de son influence sur le débit de prélèvement, selon l'équation :

$$Q_k = Q_{298}\left(\frac{K}{298}\right)^{1,5}$$

*où :*

$Q_k$ = Valeur du débit à la température K en Kelvin
$Q_{298}$ = Valeur du débit à la température de référence de 298K

La météorologie va également influencer les conditions d'échantillonnage par tubes Radiello © 145. Pour les composés organiques les plus volatils, le benzène par exemple, il a été observé une diminution du débit d'échantillonnage de plus de 0,6 % (pour sept jours d'échantillonnage) lors de l'augmentation de température de 10 °C à 30 °C engendrés par des phénomènes de vaporisation qui perturbent les processus d'absorption/désorption (Pennequin-Cardinal et al., 2005). À titre d'exemple, le débit de prélèvement par diffusion de référence pour le benzène est de 27,8 $cm^3.min^{-1}$. En corrigeant ce débit par la température, nous observons un débit de prélèvement de 26,1$cm^3.min^{-1}$ lors de notre première quinzaine de prélèvement affichant 12,4 °C en moyenne. Au cours de notre dernière quinzaine de prélèvement, plus chaude, la température moyenne de 17,1 °C corrige le débit de prélèvement du benzène à 26,7$cm^3.min^{-1}$. Il est ainsi observé qu'une élévation des températures de 4,7 °C en moyenne accentue le débit de prélèvement de 0,6 $cm^3.min^{-1}$. Ainsi, la hausse des températures de 4,7 °C observée lors de cette campagne augmente considérablement le débit de prélèvement du Benzène (2,2 %) en comparaison des valeurs avancées par Pennequin-Cardinal et son équipe (2005). L'incertitude sur la mesure pour l'analyse des cartouches Radiello 145©, définie par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) comme un paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à une mesure, est estimée entre 25 % et 35 % concernant l'analyse des BTEX.

La durée et la période du suivi des COV a été calquée sur l'étude de la croissance de *Petunia hybrida*, soit 60 jours au total entre le 8 avril et le 3 juin 2015, impliquant l'utilisation de quatre cartouches dans chaque station pour un total de 68 tubes Radiello © exploités. Chaque station d'étude, suivie en parallèle pour l'étude du développement des pétunias, était ainsi composée d'un double dispositif avec l'échantillonnage des COV associé à six plants de *Petunia hybrida* pour la bioindication de la pollution atmosphérique (Figure 12).



*Figure 12 : Exemple de station d'étude complète à Port-Saint-Louis-du-Rhône*

Il est important de signaler que le groupe scolaire Gérachios (station Fos3) a été choisi par l'Institut Ecocitoyen pour conduire une étude des transferts de polluants entre l'atmosphère, les sols et les plantes. Dans ce cadre, le site abritait, au moment de la présente étude, une plate-forme mobile pour la mesure et le prélèvement atmosphérique (SMOCCA), composée d'un compteur de particules ultrafines (modèle CPC 5416, voir « Rapport technique Institut Écocitoyen pour la Connaissance des pollutions », 2014), d'un préleveur d'aérosol PM2.5 haut débit et d'une girouette-anémomètre à ultrasons (Vaisala WMT-52). Ce dispositif instrumental complet s'ajoute à l'échantillonneur passif Radiello 145©, durant les 2 mois d'exposition de l'échantillonneur passif.

## I.3. Conditions météorologiques

### I.3.1. Températures et pluviométrie

Les conditions générales de température et de pluviométrie de la zone d'étude sont présentées en Figure 13. Les données ont été obtenues à l'aide d'une sonde électronique RHT50 (Extech instruments) installée à l'école primaire de Gérachios concernant la température, et par la station d'Istres de Météo-France concernant la pluviométrie. Pour la période d'étude comprise entre le 9 avril 2015 et le 4 juin 2015, une température moyenne de 19,1 °C a été observée ainsi qu'une augmentation graduelle de cette température engendrée par le réchauffement normal saisonnier. Concernant la pluviométrie, la deuxième quinzaine du mois d'avril a été marquée par plusieurs épisodes de précipitations (dont un assez fort avec 62,6 mm cumulés en deux jours), qui concernent les deux premiers pas de temps. Au contraire, le mois de mai est resté très sec (1,2 mm cumulé sur le mois) et pratiquement aucune précipitation ne s'est produite pendant les temps d'exposition des 3$^{ème}$ et 4$^{ème}$ cartouches. Trois autres sondes électroniques ont été positionnées au sein des stations de Grans, Port-Saint-Louis-du-Rhône- et de Lavéra en vue d'obtenir un maillage plus fin des températures sur la zone d'étude et permettre ainsi des calculs de coefficients de diffusion plus précis. Comme évoqué ci-dessus, sur une période d'exposition de deux mois, il est observé une température moyenne de 19,1 °C sur la station de Fos-sur-Mer, la plus importante moyenne concernant nos quatre stations échantillonnées. Les stations de Grans et de Port-Saint-Louis-du-Rhône affichent des températures moyennes relativement analogues comparées à la station de Fos, étant de 17,9 °C à Grans et 18,1 °C à Port-Saint-Louis-du-Rhône. C'est la station de Lavéra qui affiche les températures moyennes les plus faibles durant l'ensemble de la période d'échantillonnage, à savoir 15,3 °C.

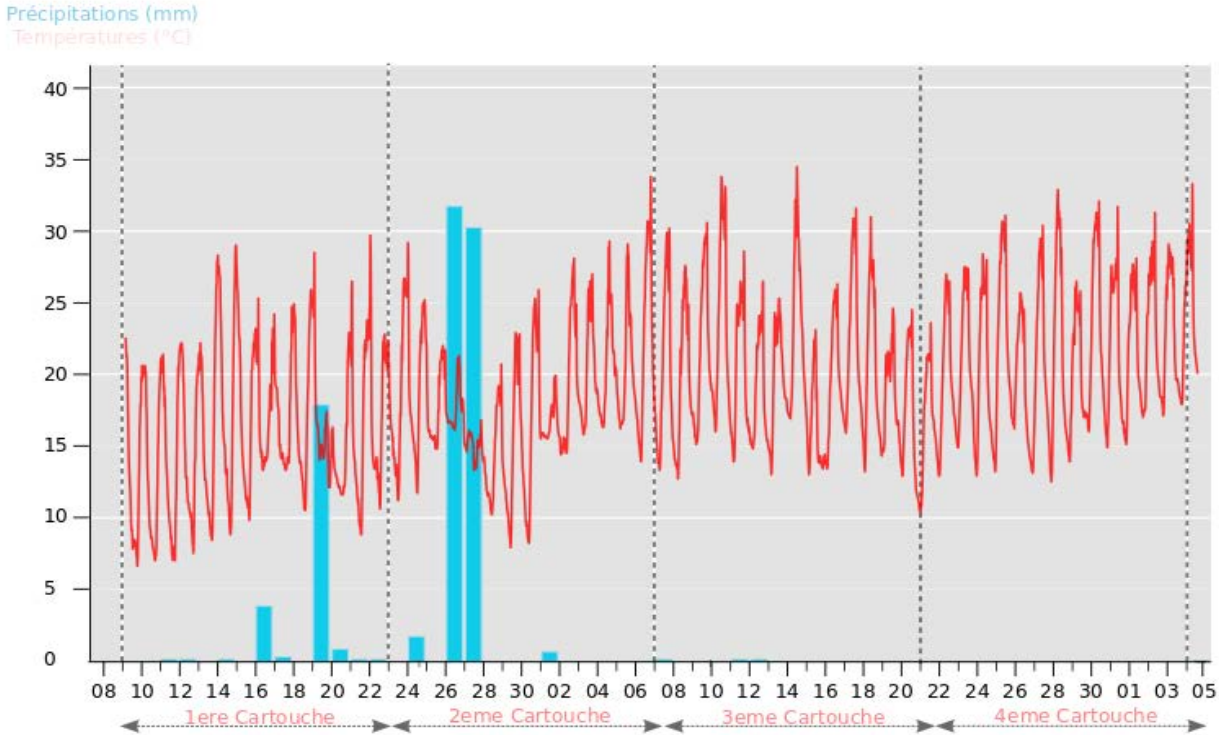


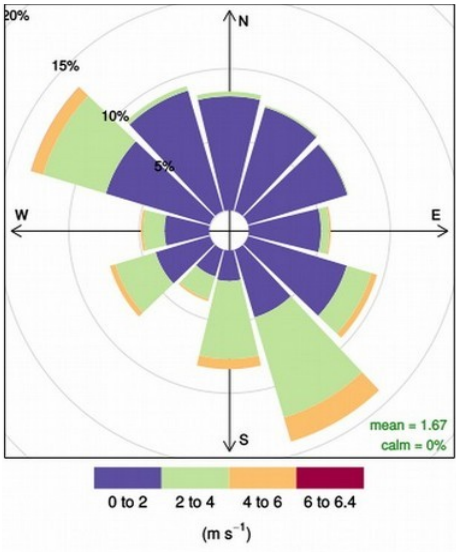

*Figure 13 : Conditions météorologiques générales de température (Fos Gerachios) et de pluviométrie (Données MétéoFrance Istres).*

### I.3.2. Conditions de vent

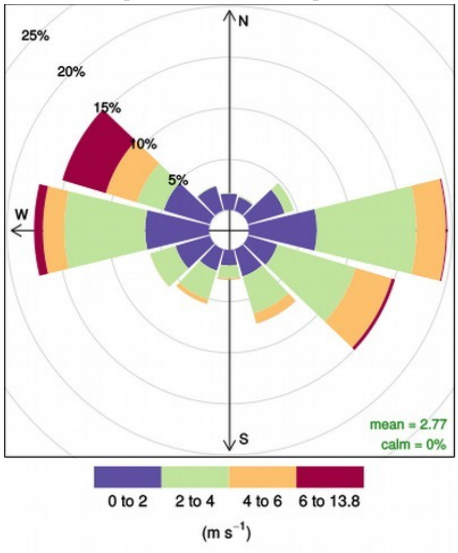
La direction et la force du vent ont une influence directe sur la dispersion et le transport des polluants atmosphériques, plus particulièrement au sein de notre territoire d 'étude. En effet, la grande majorité des sources atmosphériques en polluants est, ici, industrielle. Les émissions sont ainsi fixes et en partie canalisées (contrairement à la source routière) ; c'est en conséquence le vent qui va jouer un rôle majeur dans la dispersion des polluants . Dans la région de Fos-Berre, le mistral (vent de nord-ouest) est majoritaire et dirige les polluants préférablement vers le sud ou le sud-est. Toutefois, il ne représente que 30 à 50 % des vents, selon la saison, et laisse donc place à diverses autres situations. La zone d'étude étant à proximité de la mer Méditerranée et de l'étang de Berre, elle est en particulier soumise aux phénomènes de brise de terre et de brise de mer qui vont également jouer un rôle sur la dispersion des polluants atmosphériques (Boisot, 2012). Enfin, l'orientation du vent au secteur sud-est est aussi une composante importante des conditions météorologiques (Fontan, 2003).

Les données concernant la tendance générale du régime des vents durant les deux mois d'exposition ont été collectées par la girouette-anémomètre à ultrasons qui équipe la station mobile de mesures atmosphériques (SMOCCA) de l'IECP, positionnée à Fos-sur-Mer au sein du groupe solaire Gérachios. Les données ont ainsi été compilées sous forme de roses des vents couvrant la période entre le 9 avril 2015 et le 4 juin 2015 et présentées selon le découpage des quatre périodes d'exposition des cartouches de prélèvement(Figure 14). Le mistral et le vent d'ouest sont nettement dominants durant la période d'étude, à hauteur de 40 % cumulés. Ce sont aussi les vents les plus forts, même si les vitesses enregistrées restent relativement limitées, majoritairement inférieures à 8 m/s (30 km/h). Également, près de 20 % du vent durant cette période s'est avéré être d'origine sud-est, caractéristique d'un vent marin soufflant périodiquement sur cette zone. L'étude plus en détail des variations de l'orientation du vent pendant la campagne, montre que les caractéristiques de direction des vents de la première quinzaine sont totalement différentes de celles observées sur la suite de l'étude. Cette première quinzaine est ainsi caractérisée par un vent tournant, généralement très faible voire nul, avec une légère prédominance pour une direction sud-est. La deuxième quinzaine est, quant à elle, partagée entre des vents d'est sud-est (35 % cumulés) de force moyenne et des vents d'ouest nord-ouest (32 % cumulés) de force plus importante.Enfin, les deux dernières quinzaines sont sous l'influence majoritaire de vent d'ouest nord-ouest à hauteur de 50 % pour la troisième quinzaine et 60 % pour la dernière quinzaine d'observation.

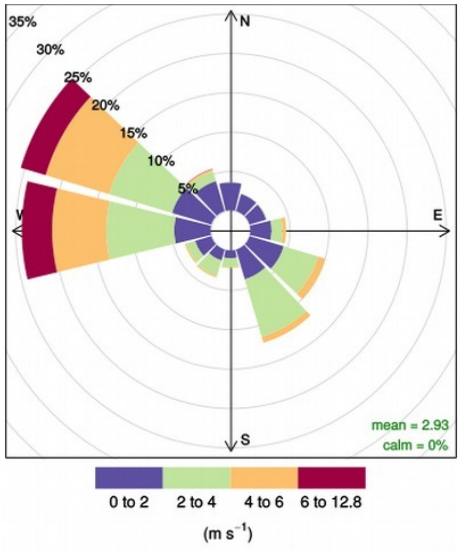
[9 avril – 23 avril]




[23 avril – 07 mai]




[07 mai – 21 mai]




[21 mai – 04 juin]

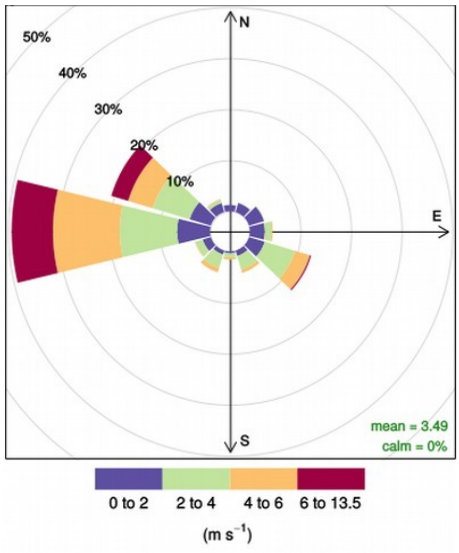



*Figure 14 : Fréquence et vitesse des vents en fonction de la direction durant chaque quinzaine de la période d'étude (%).*

## I.4. Données de surveillance de la qualité de l'air

### I.4.1. Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre ($SO_2$) est un polluant atmosphérique majoritairement émis par le domaine industriel qui peut être responsable d'effets néfastes sur la santé, même à des niveaux d'exposition relativement bas (Sunyer et al., 2003 ; Pope et Dockery, 2006). Cette toxicité a conduit à l'élaboration et à la mise en œuvre de nombreuses législations régissant les différents aspects de la pollution de l'air, tels que les valeurs-limites de qualité de l'air et les valeurs guides pour le $SO_2$. L'origine majoritairement industrielle du $SO_2$, comme le raffinage et la pétrochimie, va permettre de renseigner en première approche le niveau d'exposition des stations de prélèvement de COV aux émissions industrielles. L'AASQA (Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air) AirPACA dispose de sept stations de mesure du $SO_2$ dans le périmètre de l'étude (Figure 1). Ce sont les données horaires disponibles sur leur site internet (www.airpaca.org) qui ont été utilisées ici.

Pour les stations de Fos/Carabins, Istres, Carry et Port-Saint-Louis-du-Rhône, les concentrations mesurées durant les deux mois d'étude sont restées relativement limitées (Figure 15) ne dépassant pas 50 $\mu g.m^{-3}$, sauf pour deux épisodes succincts à Carry le 07/05 et 17/05 (pic à 50 $\mu g.m^{-3}$). Cependant, l'exposition en $SO_2$, marqueur des activités industrielles, il a été notable au niveau des stations Istres et Carry lors des deux dernières quinzaines. En effet, ne dépassant que rarement le seuil de 20 $\mu g.m^{-3}$ lors du dernier mois d'étude, ces deux stations ont enregistré des teneurs en $SO_2$ franchissant à plusieurs reprises le niveau de 25 $\mu g.m^{-3}$ durant les deux dernières quinzaines. À titre de comparaison, les stations Istres et Carry affichent respectivement une moyenne en $SO_2$ de 3,85 $\mu g.m^{-3}$ et 3,08 $\mu g.m^{-3}$ lors du dernier mois d'étude contre respectivement 2,48 $\mu g.m^{-3}$ et 1,15 $\mu g.m^{-3}$ le premier mois d'exposition, témoignant ainsi d'une plus importante exposition industrielle durant le dernier mois d'étude et étant essentiellement caractérisé par un mistral dominant. La station Carry étant directement influencée par le complexe de Lavéra par vent de mistral, il est difficile de faire le lien entre une exposition industrielle et un vent d'Ouest concernant la station Istres. Il semblerait que les régimes de vents observés sur une période de 15 jours ne reflètent pas des épisodes plus brefs de vent de sud ou d'Est pouvant expliquer l'exposition de cette station en $SO_2$.

Des concentrations moyennes plus importantes ont été observées pour les stations de Fos, Lavéra et Port-de-Bouc. Deux pics de plus de 100 $\mu g.m^{-3}$ ont été observés le 31/05 et 3/05 pour la station située à Port-de-Bouc, avec des valeurs respectives en $SO_2$ de 141 $\mu g.m^{-3}$ et 189 $\mu g.m^{-3}$. Concernant la station de Fos, quatre pics dépassant 100 $\mu g.m^{-3}$ ont été enregistrés dont un à 239 $\mu g.m^{-3}$ le 23/04. Enfin, la station située à Lavéra a mesuré cinq pics supérieurs à 150 $\mu g.m^{-3}$ dont deux supérieurs à 200 $\mu g.m^{-3}$ (208 $\mu g.m^{-3}$ et 229 $\mu g.m^{-3}$). En observant plus précisément la périodicité des valeurs relevées ici, il est visible que les stations de Lavéra et Port-de-Bouc témoignent d'une plus importante exposition industrielle lors des deux premières quinzaines d'exposition avec une moyenne respective en $SO_2$ de 9,40 $\mu g.m^{-3}$ et 13,1 $\mu g.m^{-3}$. Concernant la station Fos, nous pouvons constater une certaine hétérogénéité des résultats se traduisant, d'une part, par de faibles teneurs en $SO_2$ atmosphérique lors de la première et dernière quinzaine d'exposition (2,88 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne) et, d'autre part, par une exposition industrielle relativement importante lors de la deuxième et troisième quinzaine d'étude (8,89 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne). L'évolution du $SO_2$ atmosphérique concernant les stations Port-de-Bouc et Lavéra semble être homogène. La proximité de ces deux stations par rapport au complexe industriel de Lavéra pourrait expliquer cette évolution analogue durant les quatre quinzaines d'études. La contamination sensiblement plus importante de la station Port-de-Bouc pourrait s'expliquer par une influence des installations industrielles de Fos-sur-Mer s'ajoutant à l'influence du complexe de Lavéra.

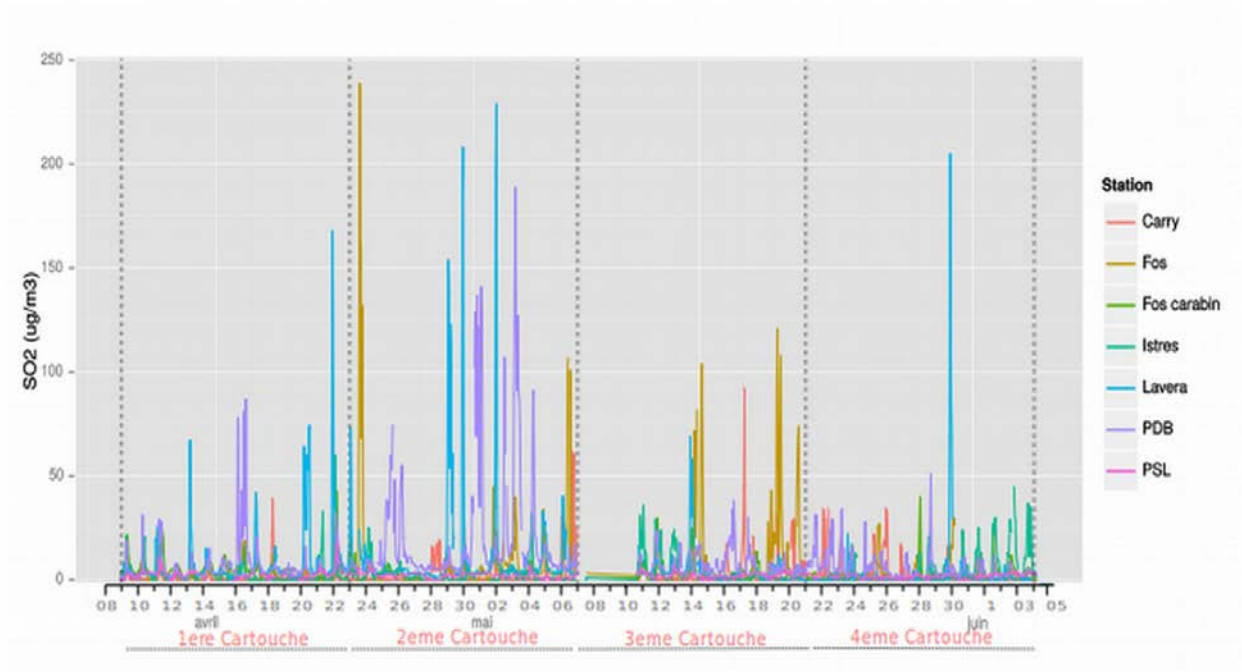



*Figure 15: Concentrations en $SO_2$ durant toute la période d'étude en données horaires (source AirPACA).*

L'exposition industrielle de ces stations est évidente vu leur proximité avec les deux complexes industriels qui regroupent, à eux deux, pas moins de 20 sites classés SEVESO AS et la direction du vent correspondante, comme le montrent les roses de pollution en $SO_2$ (Figure 16). Les plus fortes concentrations en $SO_2$ observées à Fos-sur-Mer (Hauture) semblent pointer la raffinerie présente à l'ouest de la station, mais aussi le complexe sidérurgique et plus globalement l'ensemble de la ZIP. D'autre part, elle semble indiquer la cimenterie Kerneos présente à l'est, ces sites étant désignés comme émetteurs importants de $SO_2$ par la déclaration annuelle en rejets de polluants (IREP). Toutefois, la complexité des mouvements de masses d'air en bordure côtière ne permet pas d'affirmer l'implication de ces seuls sites et pourrait notamment concerner une contribution importante du complexe de Lavéra. La concentration en $SO_2$ atmosphérique de la station Lavéra est, quant à elle, clairement influencée par le complexe pétrochimique très proche et situé à l'ouest de la station. La station de Port-de-Bouc a la particularité d'être positionnée entre les complexes industriels de Fos et Lavéra et d'être potentiellement très impactée par la circulation de navires pétroliers faisant escale au port de Lavéra, eux- mêmes émetteurs de $SO_2$, car utilisant des combustibles pouvant être encore soufrés. Concernant cette station, une exposition en $SO_2$ provenant principalement du port et du complexe pétrochimique de Lavéra est observée. Il est également visible qu'elle est touchée par des émissions de $SO_2$ provenant de l'ouest nord-ouest, manifestement en relation directe avec les installations industrielles de Fos-sur-Mer.

Les stations plus éloignées comme Istres et Carry mettent également en évidence une exposition en $SO_2$ atmosphérique en nette augmentation sous l'influence de vents provenant d'installations industrielles. La station Carry affiche une augmentation des concentrations de $SO_2$ par vent Nord-ouest, une direction regroupant les installations de Fos-sur-Mer et de Lavéra. Concernant la station Istres, malgré une augmentation des teneurs en $SO_2$ lors du dernier mois d'étude sous une influence majoritaire du mistral, il est clairement visible, ici, que les vents les plus chargés en $SO_2$ arrivant à la station sont en provenance du Sud Sud-est, impliquant ainsi l'ensemble des installations industrielles de la zone.

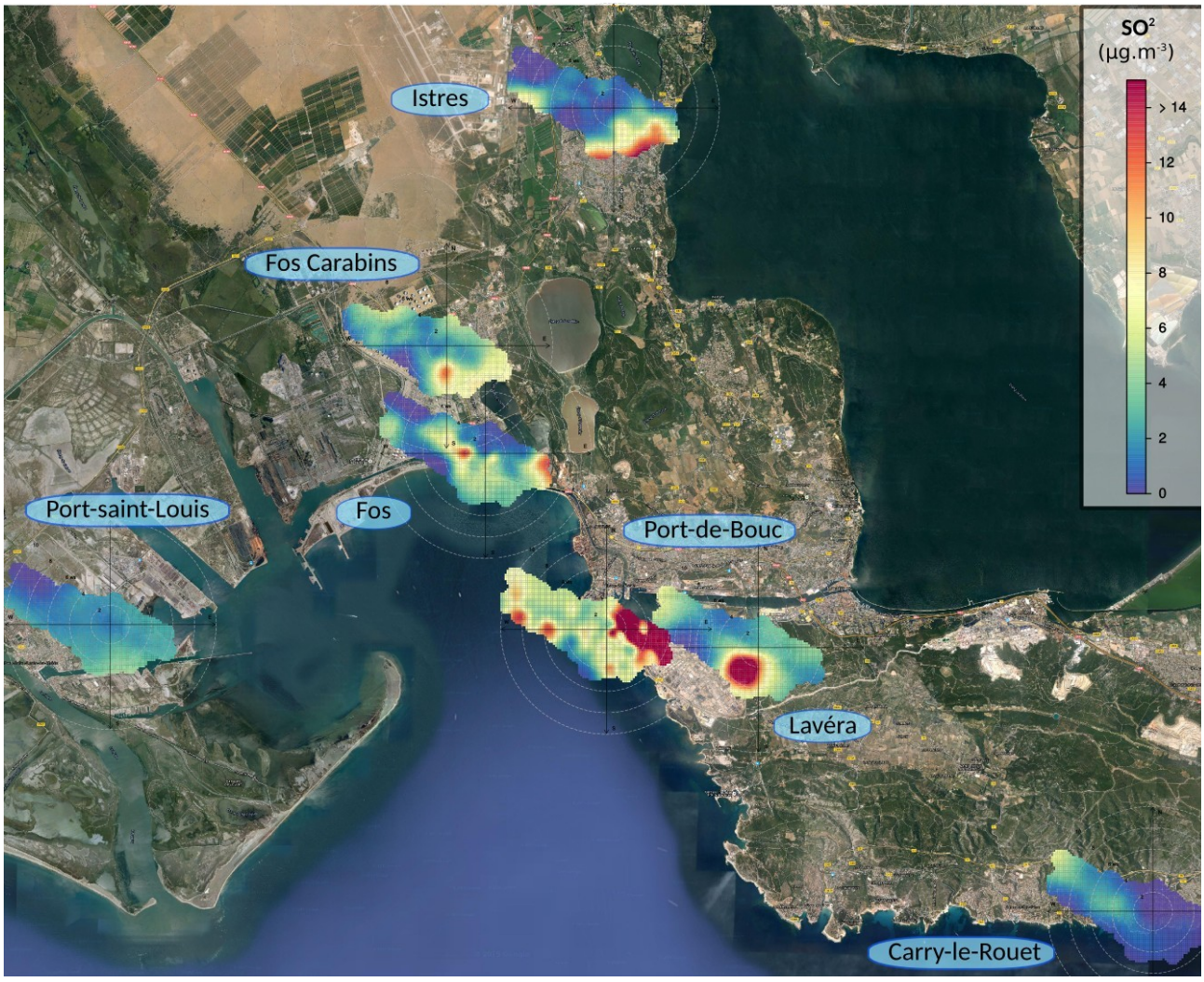



*Figure 16 : Roses de pollution de $SO_2$ au sein du territoire d'étude (source AirPACA ).*

*Dans une rose de pollution, chaque point correspond à une mesure et se trouve placé selon l'angle de provenance du vent à cet instant. La distance du point par rapport au centre dépend de la vitesse du vent et la couleur dépend de l'intensité de la mesure. Les données sont de types moyennes horaires moyennées par condition de vent.*

### I.4.2. Particules (PM10)

Sur la zone concernée par la présente étude, AirPaca dispose de quatre stations de surveillance des particules, localisées à Fos/Carabins, Port-de-Bouc, Port-Saint-Louis-du-Rhône et Miramas. Cette surveillance porte actuellement sur les particules de diamètre inférieur à 10 µm (PM10). Les matières particulaires en suspension, notamment les PM10, ont été reconnues comme ayant un impact sur la santé humaine suite à des expositions à la fois sur une longue ou courte période. En effet, ces particules peuvent être directement déposées dans le système respiratoire humain (Natusch et al., 1974 & Dockery et Pope, 1994) et sont également composées de nombreux polluants qui peuvent, par la suite, être incorporés dans le corps humain. En général, les sources de matières particulaires dans l'air peuvent être divisées en deux catégories bien distinctes : les sources naturelles (remise en suspension de poussières de sol, sels de mer, les cendres volcaniques, etc.) et les sources anthropiques (installations industrielles, secteur résidentiel, transports…). Ainsi, les concentrations en masse et en nombre de particules, comme leur provenance, peuvent renseigner sur le type de pollution à laquelle les sites étudiés pour les COV ont été soumis.

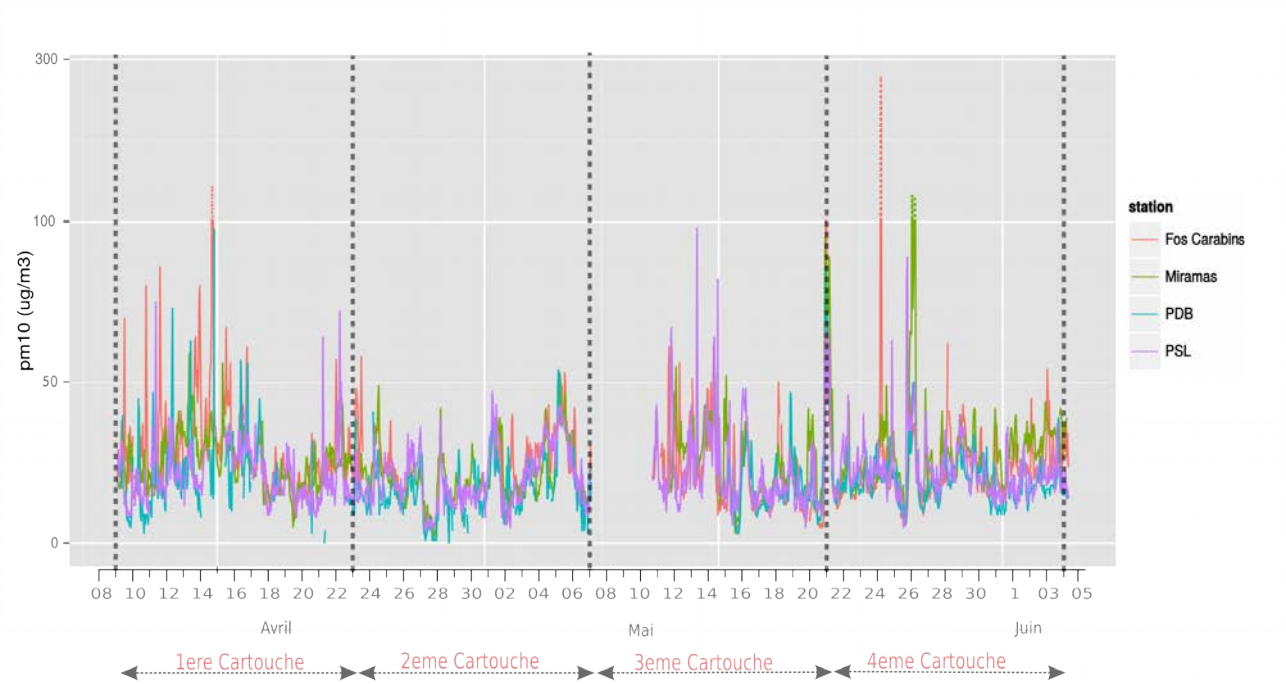



*Figure 17 : Concentrations en particules (PM10) durant toute la période d'étude.*

Les résultats pour la durée d'étude d'avril à juin sont représentés dans la Figure 17 pour les stations de Miramas, Fos/Carabins, Port-de-Bouc et Port-Saint-Louis-du-Rhône. Globalement, les concentrations générales évoluent de manière similaire pour les quatre stations, avec des moyennes mensuelles en PM10 oscillant entre 19,8 µg.m$^{-3}$ et 25,2 µg.m$^{-3}$ pour chacune des stations. En observant ces résultats en fonction des différentes périodes de pose de nos cartouches, il est visible que les concentrations atmosphériques générales en PM10 sont sensiblement supérieures lors de la première quinzaine d'étude pour l'ensemble des stations prises en compte ici. En effet, ces quatre stations voient leurs concentrations en PM10 dépasser, sous forme de pic de concentration, la barre des 50 µg.m$^{-3}$. La station de Fos/Carabins enregistre ainsi un dépassement du seuil réglementaire d'information et de recommandation aux personnes sensibles (50 µg.m$^{-3}$ en moyenne sur 24h) du 13 au 14 avril en affichant un taux moyen de 51,76 µg.m$^{-3}$ en moyenne sur une journée. Cette première quinzaine de prélèvement étant la seule caractérisée par des régimes de vents tournants (Figure 14), la prédominance du mistral durant les trois quinzaines suivantes semble avoir conduit à une diminution des concentrations atmosphériques en PM10.

Les particules en suspension comme les PM10 ne sont pas seulement liées aux activités industrielles comme le dioxyde de soufre, leurs sources étant beaucoup plus nombreuses. Des roses de pollutions, faisant la relation entre les quantités respectives en PM10 observées durant l'étude et la direction des vents, ont été réalisées (Figure 18) pour tenter de caractériser plus précisément les différentes influences auxquelles les stations de prélèvement sont soumises. La station de Port-Saint-Louis-du-Rhône présente une contamination en PM10 en légère augmentation par vent de nord-est, en provenance de la ZIP de Fos et du terminal céréalier du Grand Port Maritime de Marseille. Les stations de Fos/Carabins et Miramas affichent une quantité en PM10 atmosphérique en nette augmentation (à plus de 40 $\mu g.m^{-3}$) par vent de sud, coïncidant ainsi avec les complexes industriels de Fos (notamment la raffinerie ESSO) et Lavéra. Pour finir, la station de Port-de-Bouc semble être moins impactée en comparaison avec les résultats obtenus pour le dioxyde de soufre, ayant une quantité en PM10 moyenne de 20 $\mu g.m^{-3}$ provenant de directions de vent hétérogènes.

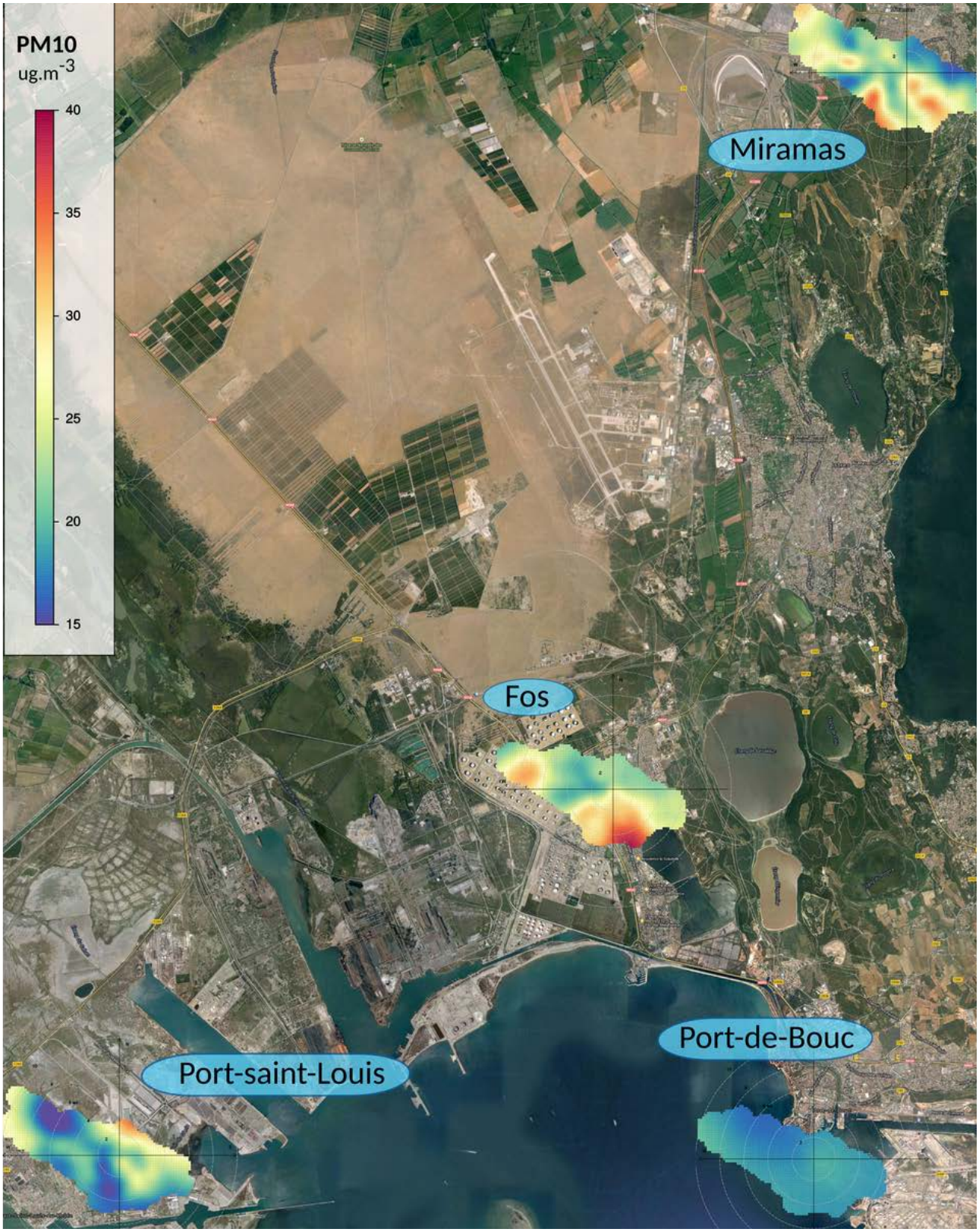



*Figure 18 : Roses de pollution concernant les PM10 au sein du territoire d'étude.*

# II – CARACTERISATION DES COV DANS LA ZONE D'ETUDE

## II.1. Résultats généraux

Après analyses, les données récoltées ont été moyennées et regroupées par ville d'étude (Figure 19) permettant une première vue d'ensemble des résultats et une comparaison entre commune.

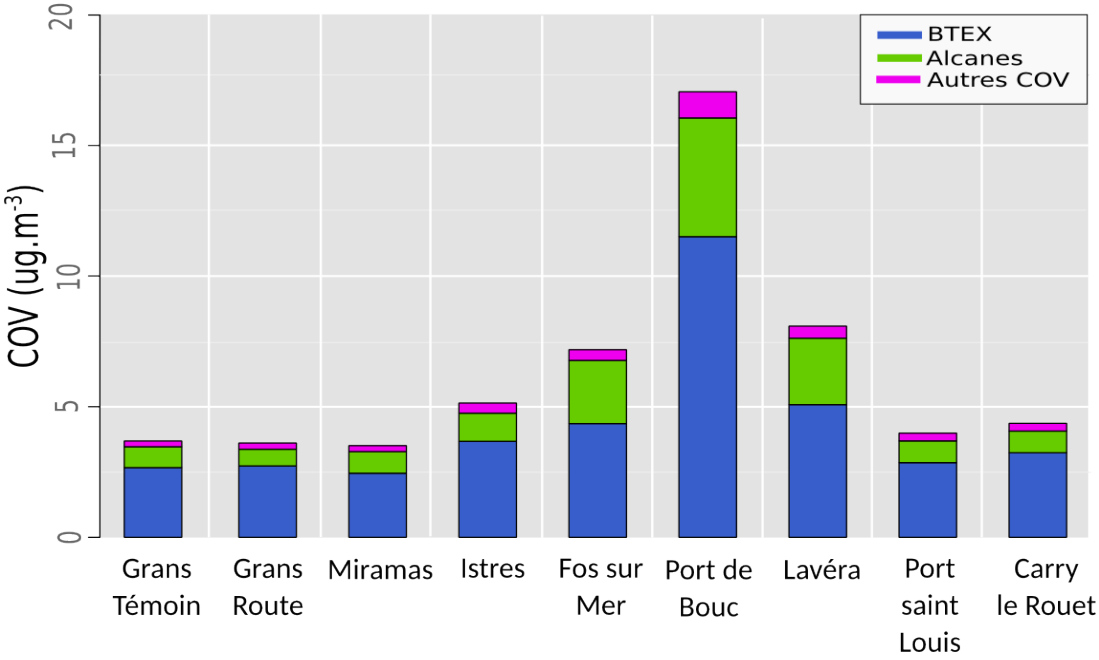



*Figure 19 : Moyenne des COV analysés en fonction des communes.*

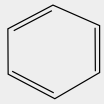
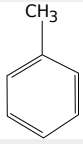
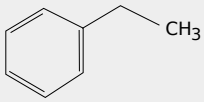
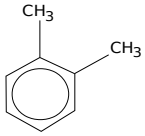
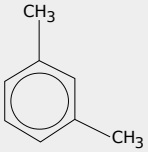
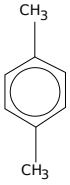
Les stations les plus éloignées de la zone industrielle, Carry, Grans et Miramas, affichent les concentrations moyennes en COV les plus faibles observées lors de cette étude, à savoir moins de 5 µg.m$^{-3}$ sur toute la période d'échantillonnage. Les stations de Port-Saint-Louis-du-Rhône et celles implantées à proximité de l'autoroute A54 présentent également des teneurs en COV inférieures à 5 µg.m$^{-3}$, comparable aux stations les plus éloignées de la ZIP. En observant les résultats des stations situées à Istres (entre Miramas et Fos-sur-Mer), les teneurs en COV sont en légère augmentation. Ces résultats pourraient s'expliquer du fait du rapprochement progressif avec la zone industrielle. L'influence urbaine sur le niveau de contamination des stations istréennes ne peut être écartée. Malgré une absence d'influence urbaine visible sur les teneurs en COV des stations de Port-Saint-Louis-du-Rhône, Miramas ou Carry, Istres est la plus grande agglomération de notre territoire d'étude.

C'est en se rapprochant au plus près du complexe industriel de Fos-sur-Mer que les concentrations moyennes en COV sont en nette augmentation. La teneur atmosphérique en COV observée à Fos-sur-Mer témoigne d'une contamination quasiment doublée par rapport aux stations éloignées de toutes sources importantes en COV comme à Miramas et Grans, sachant en plus que la station Fos 4 présente des taux relativement faibles entraînant une diminution de la moyenne générale de l'ensemble des stations de Fos-sur-Mer. Semblablement, la station située à proximité du complexe pétrochimique de Lavéra révèle une concentration moyenne en COV importante en comparaison des autres stations d'étude. Il est ainsi clairement visible que les teneurs en COV étudiées ici sont en nette augmentation à l'approche d'installations industrielles. Au regard des moyennes de concentrations mesurées sur l'ensemble de notre étude, les teneurs relevées à Port-de-Bouc peuvent être qualifiées de relativement importantes. Quatre fois supérieure aux sites éloignés de toutes sources potentielles, comme les stations de Grans ou Carry, et deux fois supérieures aux stations proches d'un complexe industriel comme Fos et Lavéra, la ville de Port-de-Bouc semble être exposée à des rejets atmosphériques en COV.

## II.2. BTEX

Les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) sont des hydrocarbures monoaromatiques (Tableau 4) dont les origines anthropiques sont majoritairement industrielles et pétrochimiques (Vandecasteele, 2005). Plus généralement, ils sont émis, à moindre mesure, lors de toutes combustions (énergies fossiles, bois…). Ils sont tous utilisés comme solvants et comme matières premières pour la synthèse de nombreux produits chimiques. Les BTEX sont tous liquides, très volatils et sont très inflammables. Leur solubilité leur confère une bonne mobilité dans les eaux et dans les sols pouvant entraîner d'importants impacts environnementaux du fait qu'ils deviennent facilement accessibles aux micro-organismes sous forme solubilisée (Vandecasteele, 2005). Les hydrocarbures monoaromatiques sont toxiques pour l'organisme, la voie de pénétration la plus importante des BTEX dans l'environnement ayant lieu via l'air de par leur volatilité élevée (Saada et al., 2005). Les BTEX sont toxiques pour l'organisme humain, le benzène est cancérogène et le toluène, l'éthylbenzène et l'o-xylène sont hautement toxiques et mutagènes (Gallastegui et al., 2011 ; Vandecasteele, 2005).

*Tableau 4 : Structures chimiques des BTEX.*

| Noms | Formules moléculaire | Structures |
|---|---|---|
| Benzène | $C_6H_6$ |  |
| Toluène | $C_6H_5CH_3$ |  |
| Ethylbenzène | $C_8H_{10}$ |  |
| Xylènes | $C_6H_4(CH_3)_2$ ortho |  |
| | méta |  |
| | para |  |

Le benzène est le seul COV soumis à une réglementation en Europe, fixant une valeur-limite de 5 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle. La réglementation française fixe un objectif de qualité de 2 µg.m$^{-3}$ en moyenne annuelle. Les résultats obtenus (Tableau 5) ont été compilés et moyennés pour chaque ville (Figure 20c), permettant une comparaison plus pertinente entre elles. Durant la présente étude, les taux moyens en benzène sur toute la période d'exposition (Figure 20a) sont inférieurs à 2 µg.m$^{-3}$. Les stations de Port-de-Bouc et de Lavéra affichent les teneurs en benzène les plus importantes avec des concentrations moyennes de 1,60 µg.m$^{-3}$ et 1,29 µg.m$^{-3}$ respectivement. Il est observé ici des concentrations en benzène plus élevées concernant l'ensemble des stations lors de la première quinzaine d'échantillonnage, comme la station de Port-de-Bouc qui affiche une teneur moyenne de 2,05 µg.m$^{-3}$. Concernant le toluène, les concentrations moyennes observées sur chaque ville sont en grandes majorités inférieures à 1,5 µg.m$^{-3}$ (Tableau 7), mis à part les stations localisées à Fos (1,55 µg.m$^{-3}$), Lavéra (1,72 µg.m$^{-3}$) et Port-de-Bouc (5,12 µg.m$^{-3}$). Il est à noter que les teneurs en toluène relevées à Port-de-Bouc sont cinq fois plus importantes que celles observées à Grans ou Miramas, affichant même une moyenne de 8,55 µg.m$^{-3}$ lors de la première quinzaine d'exposition (Figure 20b). Les teneurs ainsi observées à Port-de-Bouc ainsi que le temps de vie du toluène (1 jour) indiquent une source d'émissions en toluène, ou plus largement en BTEX, se situant dans un périmètre assez proche. En effet, en observant l'évolution totale en BTEX mais aussi les corrélations respectives entre les COV de cette famille précise, nous pouvons constater que les fortes corrélations comprises entre $R^2$ = 0,81 et $R^2$ = 0,89 (N=68 observations) témoignent à la fois d'une évolution et de variations semblables entre chaque BTEX mais également de sources potentiellement analogues. La réactivité du toluène étant supérieure à celle du benzène, le calcul du rapport entre ces deux composés permet d'analyser l'âge des masses d'air. Des rapports élevés sont représentatifs de masses d'air jeunes n'ayant pas encore subi de transformations photochimiques (CAMESCOP, 2014). Le rapport entre le toluène et le benzène est particulièrement évident au sein de la station Port-de-Bouc (Figure 20a), évoquant ainsi la possibilité d'une source en BTEX relativement proche de cette station ou alors d'une source adjacente particulièrement enrichie en toluène. Les concentrations atmosphériques en toluène et benzène ayant sensiblement le même comportement au cours du temps au sein de la station Port-de-Bouc et plus largement aux stations Lavéra et Fos-sur-Mer, ces mesures semblent confirmer que cette station est relativement proche d'une importante source d'émissions en BTEX. Concernant l'éthylbenzène et les différents xylènes, les concentrations observées sont relativement homogènes entre les stations d'études. Même si Fos-sur-Mer et Lavéra affichent des concentrations légèrement plus importantes, c'est encore une fois la station localisée à Port-de-Bouc qui se distingue par des concentrations deux à quatre fois supérieures suivant ces COV, en comparaison avec l'échantillonnage effectué au sein des autres villes soumises à cette étude.

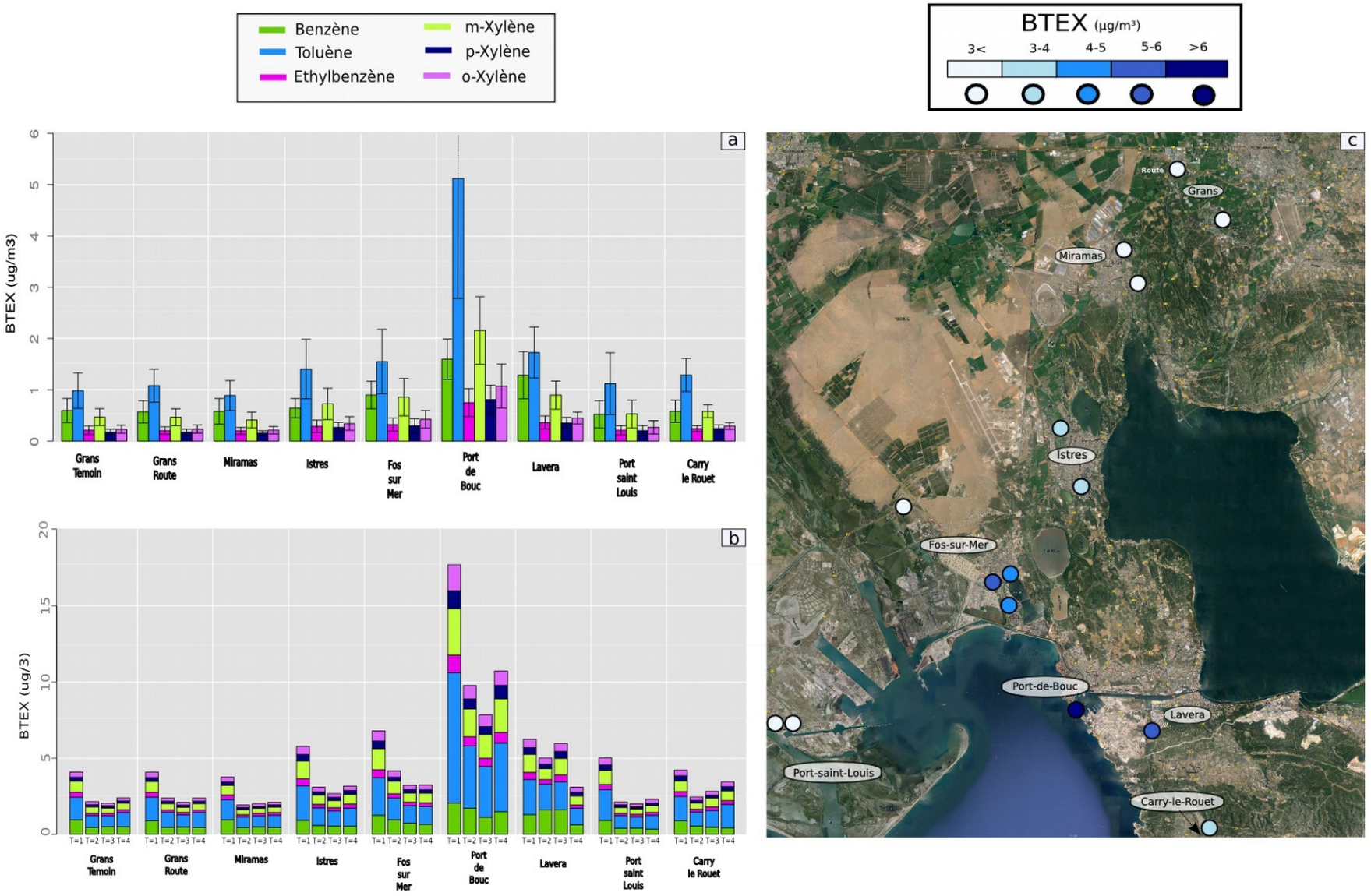



*Figure 20 : a. Teneur moyenne en BTEX des villes échantillonnées sur l'ensemble des 8 semaines d'étude. b. Evolution par quinzaines des teneurs en BTEX sur l'ensemble des villes échantillonnées. c. Cartographie de la teneur moyenne en BTEX sur l'ensemble des stations.*

Les résultats concernant les BTEX sont également détaillés par quinzaines (Figure 20b), laissant apparaître un aspect de temporalité important pour l'interprétation de ces résultats. La découpe des résultats en 14 jours de prélèvement laisse clairement apparaître que les épisodes de pollution étudiés ici sont restés limités en comparaison avec la première quinzaine de prélèvement. L'étude des vents sur la période de prélèvement a permis de mettre en évidence que les caractéristiques de direction des vents de la première quinzaine sont totalement différentes des directions moyennes observées sur les deux mois d'étude. Cette première quinzaine est ainsi caractérisée par un vent tournant, avec une légère prédominance pour une direction sud et sud-est alors que les six autres semaines sont majoritairement soumises à un mistral dominant. L'effet de dispersion des COV par le mistral évoqué précédemment, ainsi que des concentrations en COV significativement plus faibles par mistral observées lors de la campagne CAMESCOP en 2014, sembleraient expliquer en partie la baisse des moyennes en BTEX.

Les teneurs en BTEX ont également été additionnées et moyennées pour chaque station d'étude sur l'ensemble de la période d'échantillonnage, permettant de réaliser une cartographie de la concentration moyenne en BTEX sur l'ensemble des stations (Figure 20c). Toutes les stations de Grans, Miramas et Port-Saint-Louis-du-Rhône présentent une teneur totale en BTEX inférieure à 3 $\mu g.m^{-3}$. Les stations d'Istres et Carry-le-Rouet affichent des teneurs intermédiaires comprises entre 3 $\mu g.m^{-3}$ et 4 $\mu g.m^{-3}$. Ici, ce sont les stations localisées à Fos-sur-Mer, Lavéra et Port-de-Bouc qui témoignent des teneurs en BTEX les plus importantes, étant supérieures à 4 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne. La station de Port-de-Bouc présente une teneur moyenne de 11,5 $\mu g.m^{-3}$ en BTEX, la plus importante observée lors de cette campagne d'échantillonnage.

Cette répartition géographique des concentrations totales en BTEX cible clairement les stations de Fos-sur-Mer, Lavéra et Port-de-Bouc comme fortement exposées aux BTEX, pointant ainsi la prépondérance de l'impact industriel. De plus, les valeurs enregistrées lors de cette campagne d'échantillonnage respectent les ordres de grandeurs enregistrés lors de la campagne CAMESCOP. Les mesures effectuées au niveau de la station Grans-Route indiquent que la proximité d'une autoroute ne semble pas influencer l'exposition en BTEX échantillonnés par les cartouches de prélèvement. L'impact routier semble donc être limité. L'impact et l'exposition urbaine paraissent également faibles. Les quatre prélèvements effectués au sein des villes de Miramas et Istres (comptabilisant plus de 65 000 habitants) ne présentent pas d'importantes différences avec les stations qualifiées de rurales.

La prépondérance de l'exposition industrielle, mise en évidence ici, semble d'autant plus viser l'effet de l'orientation et de la force du vent au sein de cette zone d'étude. Les émissions atmosphériques des différentes installations industrielles sont supposées fixes (canalisées et diffuses) et permanentes. L'impact routier et urbain, étant ici limités, l'exposition en BTEX des stations d'études prises en compte serait ainsi directement reliée avec l'orientation du vent.

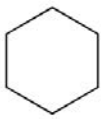
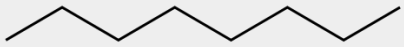
*Tableau 5 : Teneurs moyennes en BTEX de l'ensemble des stations d'étude.*

| | Benzène | Toluène | M-Xylene | P-Xylene | O-Xylene | Ethylbenzene |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Grans Temoin** | **0,60** (0,46 – 0,95) | **0,98** (0,73 – 1,49) | **0,47** (0,34 – 0,71) | **0,18** (0,14 – 0,26) | **0,18** (0,17 – 0,35) | **0,21** (0,15 – 0,34) |
| **Miramas 1** | **0,62** (0,43 – 1,10) | **0,88** (0,67 – 1,31) | **0,40** (0,26 – 0,63) | **0,17** (0,13 – 0,23) | **0,21** (0,15 – 0,31) | **0,20** (0,15 – 0,31) |
| **Miramas 2** | **0,55** (0,44 – 0,81) | **0,89** (0,69 – 1,33) | **0,42** (0,31 – 0,64) | **0,15** (0,11 – 0,22) | **0,22** (0,17 – 0,33) | **0,20** (0,15 – 0,29) |
| **Istres 1** | **0,66** (0,52 - 1,01) | **1,42** (0,91 – 2,45) | **0,74** (0,42 – 1,29) | **0,28** (0,19 – 0,47) | **0,36** (0,24 – 0,62) | **0,29** (0,21 – 0,49) |
| **Istres 2** | **0,63** (0,53 – 0,83) | **1,39** (1,09 – 2,08) | **0,72** (0,54 – 1,05) | **0,26** (0,20 – 0,36) | **0,32** (0,26 – 0,45) | **0,29** (0,21 – 0,44) |
| **Fos 1** | **1,01** (0,77 – 1,37) | **1,52** (0,89 - 2,39) | **0,80** (0,35 – 1,22) | **0,29** (0,13 – 0,50) | **0,41** (0,20 – 0,61) | **0,32** (0,17 – 0,49) |
| **Fos 2** | **1,05** (0,68 – 1,38) | **2,05** (1,42 – 3,23) | **1,24** (0,81 – 2,0) | **0,44** (0,29 – 0,78) | **0,60** (0,41 – 0,94) | **0,44** (0,32 – 0,69) |
| **Fos 3** | **0,84** (0,56 - 1,29) | **1,59** (1,02 - 2,72) | **0,88** (0,55 – 1,5) | **0,28** (0,21 – 0,47) | **0,44** (0,29 – 0,73) | **0,32** (0,23 – 0,55) |
| **Fos 4** | **0,68** (0,57 – 0,96) | **1,05** (0,76 – 1,55) | **0,50** (0,31 – 0,82) | **0,18** (0,13 – 0,26) | **0,26** (0,17 – 0,39) | **0,21** (0,15 – 0,33) |
| **SNPB** | **1,6** (1,12 - 2,06) | **5,12** (3,33 - 8,55) | **2,16** (1,55 – 3,07) | **0,81** (0,52 – 1,16) | **1,07** (0,77 – 1,71) | **0,75** (0,55 – 1,15) |
| **Lavéra** | **1,28** (0,63 – 1,61) | **1,73** (1,09 – 2,29) | **0,90** (0,60 – 1,17) | **0,36** (0,25 – 0,45) | **0,45** (0,31 – 0,56) | **0,36** (0,21 – 0,48) |
| **PSL 1** | **0,54** (0,41 - 0,88) | **1,25** (0,72 – 1,94) | **0,58** (0,36 – 0,81) | **0,23** (0,12 – 0,30) | **0,30** (0,19 – 0,39) | **0,23** (0,16 – 0,31) |
| **PSL 2** | **0,53** (0,28 – 0,96) | **1,06** (0,44 – 2,09) | **0,51** (0,18 – 1,05) | **0,20** (0,08 – 0,40) | **0,27** (0,10 – 0,53) | **0,20** (0,09 – 0,37) |
| **Grans R1** | **0,55** (0,42 - 0,86) | **0,90** (0,65 - 1,32) | **0,39** (0,25 – 0,62) | **0,15** (0,09 – 0,22) | **0,20** (0,14 – 0,31) | **0,19** (0,13 – 0,29) |
| **Grans R2** | **0,64** (0,46 – 0,99) | **1,54** (1,16 – 2,06) | **0,66** (0,48 – 0,89) | **0,26** (0,17 – 0,37) | **0,32** (0,24 – 0,45) | **0,26** (0,20 – 0,36) |
| **Grans R3** | **0,52** (0,37 - 0,84) | **0,81** (0,46 - 1,27) | **0,35** (0,17 – 0,61) | **0,12** (0,07 – 0,19) | **0,18** (0,10 – 0,30) | **0,17** (0,09 – 0,29) |
| **Carry** | **0,58** (0,43 – 0,90) | **1,29** (0,93 – 1,58) | **0,58** (0,42 – 0,71) | **0,24** (0,17 – 0,33) | **0,30** (0,22 – 0,37) | **0,24** (0,18 – 0,32) |

## II.3. Alcanes

Les alcanes (parfois aussi appelés les hydrocarbures saturés ou paraffines, Tableau 6) sont très volatils dans les conditions ambiantes de pression et de température. Quand la chaîne de carbone contient moins de quatre atomes de carbone, on parle alors d'alcanes « légers ». Ils sont à l'état liquide jusqu'à 16 atomes et solides au-delà. Ce sont des molécules insolubles dans l'eau, peu réactives et non polaires. De nombreux alcanes entrent dans la formulation de divers produits notamment colles, peintures et encres d'imprimerie. Les octanes et hexanes par exemple, entrent dans la composition des essences (super carburants), du naphta pour la pétrochimie (IFP, 2003), et sont aussi utilisés comme solvants. Les alcanes sont irritants pour la peau et peuvent provoquer des somnolences ou des vertiges (Sigma-Aldrich, 2005 ; INRS, 2011). Ils présentent également un risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition par inhalation prolongée comme une altération de la fertilité (INRS,2005).

*Tableau 6 : Structures chimiques des alcanes considérés dans cette étude.*

| Noms | Formules moléculaire | Structures |
|---|---|---|
| Hexane | $C_6H_{14}$ |  |
| Décane | $C_{10}H_{22}$ |  |
| Nonane | $C_9H_{20}$ |  |
| Cyclohexane | $C_6H_{12}$ |  |
| Octane | $C_8H_{18}$ |  |

Les résultats obtenus au cours de cette campagne concernant cinq alcanes (hexane, décane, nonane, cyclohexane, octane) sont présentés dans la Figure 21 et dans le Tableau 7. Les teneurs en hexane, nonane, cyclohexane et octane présentent une forte corrélation respective, avec des coefficients de corrélation $R^2$ compris entre 0,87 et 0,95 qui témoignent une évolution semblable durant la période d'étude. Inversement, les corrélations entre le décane et les autres alcanes, ici étudiés, sont toujours inférieures à 0,54. Le temps de demi-vie du décane est relativement comparable aux autres alcanes pris en compte ici, la faible corrélation du décane ainsi observée indiquerait potentiellement une ou des sources distinctes et différentes pour cet alcane.

De manière générale, les sites de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra présentent les teneurs moyennes en alcanes les plus importantes sur l'ensemble de la période d'échantillonnage (Figure 21a). L'hexane, qui ne dépasse pas une valeur de 0,5 $\mu g.m^{-3}$ pour la majorité des stations, se voit multiplié par un facteur de trois à cinq en fonction de ces trois villes. Avec plus de 2 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne sur toute la période

d'échantillonnage, la station de Port-de-Bouc affiche les teneurs en hexane les plus importantes. Fos-sur-Mer ainsi que Lavéra partagent également des teneurs moyennes supérieures à la tendance générale de toutes les stations avec respectivement des concentrations de 1,5 µg.m$^{-3}$ et 1,2 µg.m$^{-3}$. Concernant l'octane, le décane, le nonane et le cyclohexane, ils ne dépassent que rarement des taux supérieurs à 0,5 µg.m$^{-3}$. Même si Fos-sur-Mer et Lavéra présentent des teneurs plus importantes, seule la station de Port-de-Bouc voit ces quatre COV dépasser la valeur de 0,5 µg.m$^{-3}$ en moyenne sur deux mois d'exposition. En observant l'évolution temporelle des teneurs en alcanes sur l'ensemble de la période d'étude (Figure 21b), il est clairement visible que l'hexane est le composé organique qui domine les quatre quinzaines d'échantillonnage parmi les alcanes échantillonnés ici. Les stations de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra affichent ainsi les teneurs en alcanes les plus élevées, en comparaison de toutes les autres villes étudiées. La fragmentation des résultats en 14 jours de prélèvements fait apparaître que la première quinzaine présente des concentrations nettement plus importantes comparativement aux trois quinzaines suivantes. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus pour les BTEX, rapportant encore une fois l'hypothèse d'une plus grande dispersion des COV par mistral. Il est notable de signaler que les stations de Fos-sur-Mer et de Lavéra ne semblent pas suivre une évolution temporelle semblable à la tendance générale révélée par les autres stations. Même si la première quinzaine se voit être la plus importante en matière de pollution, les deux quinzaines suivantes se trouvent dans les mêmes gammes de concentrations. A l'inverse, l'échantillonnage effectué dans la ville de Port-de-Bouc affiche une baisse de plus 5 µg.m$^{-3}$ entre la première quinzaine et la dernière. Cette station reste malgré tout la plus contaminée en alcanes atmosphériques.

La cartographie effectuée à partir des teneurs totales en alcanes de toutes les stations durant l'ensemble de la période d'étude (Figure 21c) témoigne d'une contamination accrue des espaces proches de la zone industrielle. Avec des concentrations moyennes sur huit semaines en alcanes allant de 2 µg.m$^{-3}$ à plus de 5 µg.m$^{-3}$ pour Port-de-Bouc, les stations les plus proches des industries affichent les teneurs les plus élevées. En s'éloignant, les concentrations moyennes en alcanes diminuent progressivement, affichant moins de 1 µg.m$^{-3}$ pour Carry-le-Rouet, Miramas, Grans ou encore pour les stations d'Istres et de Port-Saint-Louis-du-Rhône, les plus éloignées du cœur de la ZIP de Fos.

Identiquement aux teneurs observées en BTEX sur l'ensemble des stations échantillonnées (Figure 20), les teneurs en alcanes mesurées ici semblent être directement liées à la distance d'échantillonnage par rapport aux industries. Les stations à prédominance rurale ou routière affichent des teneurs moyennes en alcanes comparables sur toute la durée d'étude, alors que les stations caractérisées par une exposition industrielle (Fos, Lavéra et Port-de-bouc) se distinguent par des teneurs moyennes beaucoup plus importantes. Comme pour les BTEX, l'influence routière et urbaine semblent limitées par rapport à l'exposition industrielle. Les teneurs importantes en hexane enregistrées à Fos-sur-Mer et Port-de-Bouc pourraient potentiellement mettre en évidence une ou plusieurs sources relativement proches, de par la faible durée de vie de l'hexane dans l'atmosphère (Tableau 1).

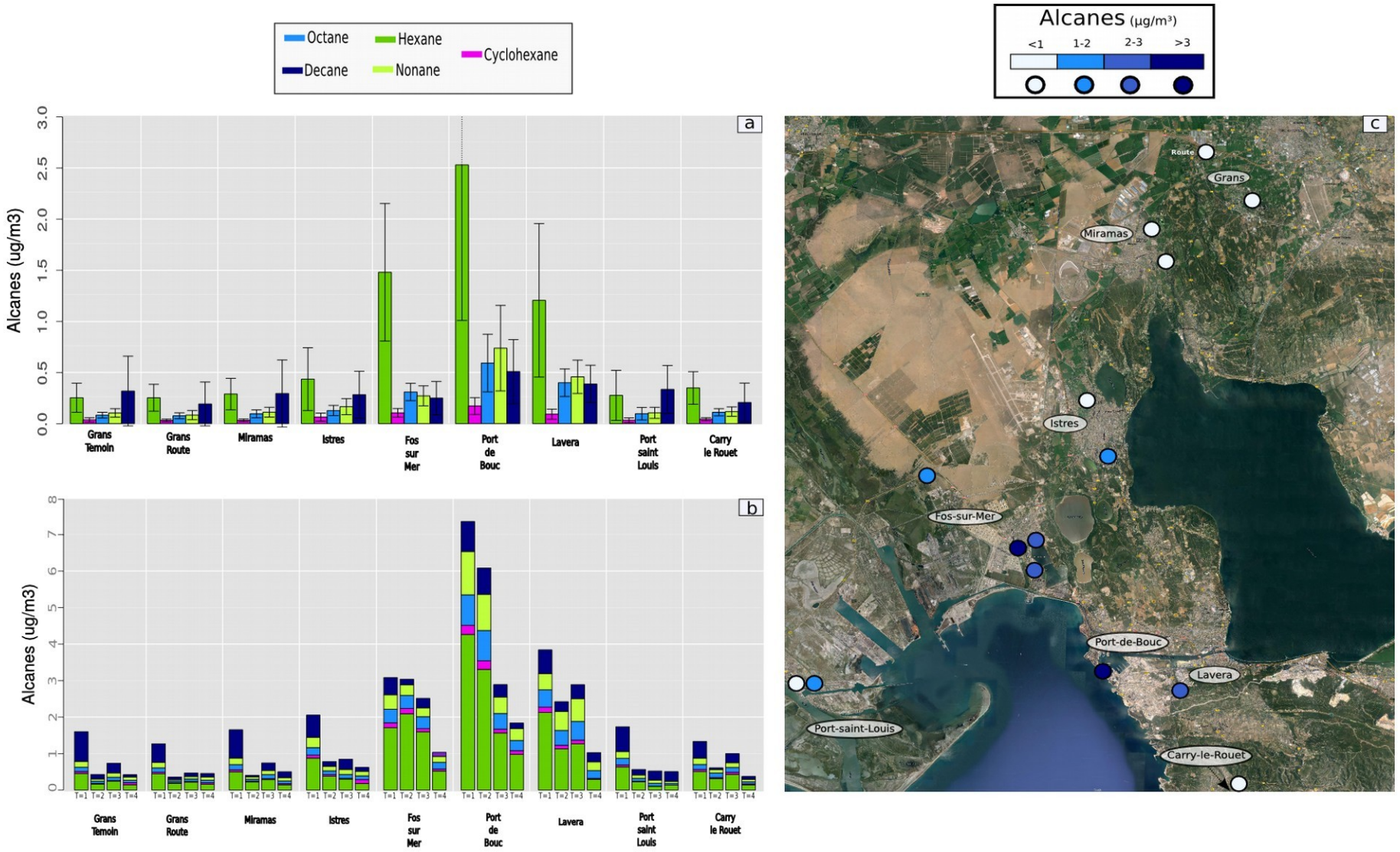



*Figure 21 : a. Teneur moyenne en alcanes des villes échantillonnées sur l'ensemble des 8 semaines d'étude. b. Evolution par quinzaines des teneurs en alcanes sur l'ensemble des villes échantillonnées. c. Cartographie de la teneur moyenne en alcanes sur l'ensemble des stations.*

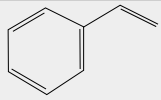
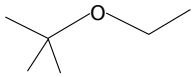
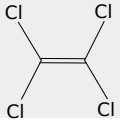
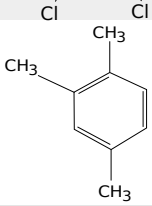
*Tableau 7 : Teneurs moyennes en alcanes de l'ensemble des stations d'étude.*

| | Hexane | Octane | Cyclohexane | Décane | Nonane |
|---|---|---|---|---|---|
| **Grans Témoin** | **0,25** (0,15 - 0,46) | **0,08** (0,06 – 0,12) | **0,04** (0,02 – 0,06) | **0,32** (0,07 – 0,81) | **0,098** (0,06 – 0,16) |
| **Miramas 1** | **0,29** (0,14 – 0,57) | **0,10** (0,05 – 0,15) | **0,04** (0,02 – 0,06) | **0,29** (0,04 – 0,69) | **0,12** (0,06 – 0,20) |
| **Miramas 2** | **0,29** (0,15 – 0,43) | **0,09** (0,06 – 0,10) | **0,03** (0,02 – 0,04) | **0,30** (0,04 – 0,86) | **0,10** (0,07 – 0,16) |
| **Istres 1** | **0,42** (0,17 - 0,82) | **0,13** (0,09 – 0,22) | **0,06** (0,02 - 0,10) | **0,22** (0,09 – 0,40) | **0,17** (0,11 – 0,29) |
| **Istres 2** | **0,45** (0,19 – 0,94) | **0,13** (0,11 – 0,19) | **0,07** (0,02 – 0,12) | **0,35** (0,11 – 0,81) | **0,17** (0,12 – 0,28) |
| **Fos 1** | **1,52** (0,30 - 2,05) | **0,31** (0,12 - 0,43) | **0,12** (0,04 - 0,17) | **0,21** (0,12 – 0,28) | **0,28** (0,13 – 0,36) |
| **Fos 2** | **2,33** (0,92 – 3,16) | **0,46** (0,31 – 0,53) | **0,15** (0,08 – 0,20) | **0,29** (0,13 – 0,61) | **0,38** (0,25 – 0,56) |
| **Fos 3** | **1,37** (0,43 - 2,22) | **0,30** (0,16 - 0,4) | **0,10** (0,05 - 0,14) | **0,33** (0,13 – 0,59) | **0,27** (0,14 – 0,41) |
| **Fos 4** | **0,71** (0,44 – 1,0) | **0,17** (0,12 – 0,25) | **0,05** (0,02 – 0,09) | **0,17** (0,04 – 0,41) | **0,16** (0,11 – 0,24) |
| **SNPB** | **2,53** (0,98 - 4,26) | **0,59** (0,28 - 0,83) | **0,17** (0,1 - 0,25) | **0,51** (0,15 – 0,82) | **0,74** (0,32 – 1,19) |
| **Lavéra** | **1,21** (0,3 – 2,13) | **0,40** (0,21 – 0,51) | **0,09** (0,03 – 0,14) | **0,39** (0,26 – 0,65) | **0,46** (0,24 – 0,62) |
| **PSL 1** | **0,32** (0,11 - 0,65) | **0,12** (0,06 - 0,20) | **0,04** (0,03 – 0,05) | **0,43** (0,21 – 0,81) | **0,14** (0,08 – 0,22) |
| **PSL 2** | **0,27** (0,06 – 0,63) | **0,08** (0,02 – 0,18) | **0,03** (0,01 – 0,05) | **0,24** (0,08 – 0,55) | **0,07** (0,03 – 0,14) |
| **Grans R1** | **0,24** (0,14 - 0,42) | **0,08** (0,02 – 0,17) | **0,03** (0,02 - 0,05) | **0,19** (0,09 – 0,46) | **0,09** (0,04 – 0,16) |
| **Grans R2** | **0,31** (0,17 – 0,53) | **0,09** (0,07 – 0,12) | **0,04** (0,02 – 0,06) | **0,22** (0,07 – 0,55) | **0,10** (0,04 – 0,15) |
| **Grans R3** | **0,21** (0,14-0,39) | **0,07** (0,04 - 0,12) | **0,02** (0,01 - 0,03) | **0,17** (0,01 – 0,54) | **0,07** (0,02 – 0,13) |
| **Carry** | **0,35** (0,14-0,51) | **0,11** (0,06 - 0,14) | **0,04** (0,03 – 0,06) | **0,21** (0,05 – 0,46) | **0,12** (0,07 – 0,17) |

## II.4. Autres COV

Quatre autres COV, n'appartenant pas à la famille des BTEX ou des alcanes, ont été échantillonnés durant cette étude (Tableau 8). Le styrène et le 1,2,4-Triméthylbenzène sont deux hydrocarbures aromatiques utilisés dans le domaine industriel. Le styrène entre dans la fabrication de nombreux plastiques tandis que le 1,2,4-Triméthylbenzène sert à la confection de résine plastique et de peinture. Également, l'ETBE (ethyl tert-butyl ether) qui appartient à la famille des éthers, est un additif pour carburant oxygéné couramment utilisé dans la production d'essence à partir de pétrole brut. Enfin, le tétrachloroéthylène est un liquide utilisé comme solvant ou nettoyant à sec dans la fabrication, la finition des textiles, dans le nettoyage ou le dégraissage des métaux, dans le décapage des peintures, des encres d'imprimerie. Il est également employé comme intermédiaire de synthèse notamment dans la fabrication des hydrocarbures fluorés (INERIS). Le tétrachloroéthylène est obtenu à partir d'une chloration directe de l'éthylène, procédé notamment utilisé par la société KemOne à Lavéra.

*Tableau 8 : Structures chimiques du styrène, ETBE, tétrachloroéthylène et du 124 triméthylbenzène.*

| Noms | Formules moléculaire | Structures |
|---|---|---|
| Styrène | $C_8H_8$ |  |
| ETBE | $C_6H_{14}O$ |  |
| Tétrachloroéthylène | $C_2Cl_4$ |  |
| 124 triméthylbenzène | $C_6H_3(CH_3)_2$ |  |

Bien qu'ils aient été mesurés à des concentrations atmosphériques relativement faibles (inférieures à 0,6 µg.m$^{-3}$ en moyenne, Tableau 9), l'étude de ces quatre composés organiques (Figure 22) laisse entrevoir une tendance générale en accord avec les COV précédemment étudiés. Les moyennes les plus élevées sont observées à Port-de-Bouc, présentant notamment une importante teneur en 1,2,4-triméthylbenzène en comparaison avec les autres stations, affichant une moyenne de concentration supérieure de trois à six fois selon les stations. La première quinzaine est encore marquée par des teneurs largement supérieures aux autres périodes de l'étude. Durant cette phase, ce sont les stations de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra qui affichent les concentrations les plus conséquentes. Cependant, les résultats observés pour le tétrachloroéthylène et le styrène ne laissent pas entrevoir de fortes variations en fonctions des différentes stations à l'étude.

La cartographie des concentrations moyennes totales de ces quatre COV au sein de toute la zone étudiée fait apparaître une tendance générale en adéquation avec les résultats de BTEX et d'alcanes. En effet, les niveaux d'exposition sont relativement faibles pour les stations de Grans, Miramas et Carry-le-Rouet (moyenne additionnée inférieure à 0,3 µg.m$^{-3}$) par rapport aux valeurs intermédiaires mesurées à Istres, Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-sur-Mer et Lavéra (comprises en 0,3 µg.m$^{-3}$ et 0,5 µg.m$^{-3}$). C'est de nouveau l'échantillonnage réalisé à Port-de-Bouc qui affiche les concentrations moyennes les plus importantes, avec des moyennes cumulées sur la durée de l'étude culminant à plus de 1 µg.m$^{-3}$, soit au minimum deux fois plus élevées que sur l'ensemble des stations.

L'étude de ces quatre COV indique une exposition industrielle bien plus limitée en comparaison des résultats obtenus pour les BTEX et les alcanes. Les différences d'exposition entre les stations industrielles Fos-sur-Mer et Lavéra par rapport à Istres, Miramas ou Grans sont relativement faibles. Les concentrations moyennes en styrène et tétrachloroéthylène variant peu entre les stations, aucune influence industrielle, routière ou urbaine de ces deux COV n'est visible dans le cadre de cette étude. Cependant, les importantes concentrations en ETBE et 1,2,4 triméthylbenzène au sein de la station Port-de-Bouc révèlent une influence industrielle ponctuelle. Il est observé une très nette augmentation de la teneur en 1,2,4 triméthylbenzène au sein de la station de Port-de-Bouc et plus modérément au sein des stations de Fos-sur-Mer et Lavéra. Parmi l'étude de ces quatre COV, le 1,2,4 triméthylbenzène semble le plus dépendant de l'exposition industrielle. Le 1,2,4-triméthylbenzène est largement corrélé avec l'ensemble des COV étudié ici avec un $R^2$ compris entre 0,74 et 0,98 (N=68) sauf pour le tétrachloroéthylène (0,30) et le décane (0,62). Ces fortes corrélations témoignent de variations atmosphériques en 1,2,4-triméthylbenzène en analogie avec les autres COV. Avec un temps de vie de 5h dans l'atmosphère, le 1,2,4-triméthylbenzène a un rayon de diffusion relativement faible par rapport à ses sources d'émissions. Les teneurs ainsi observées, qui semblent être décroissantes en s'éloignant du point majeur de Port-de-Bouc, pourraient ainsi mettre en évidence une source prédominante de COV, proche de cette station, qui pourrait impacter les zones avoisinantes comme Fos-sur-Mer ou Lavéra.

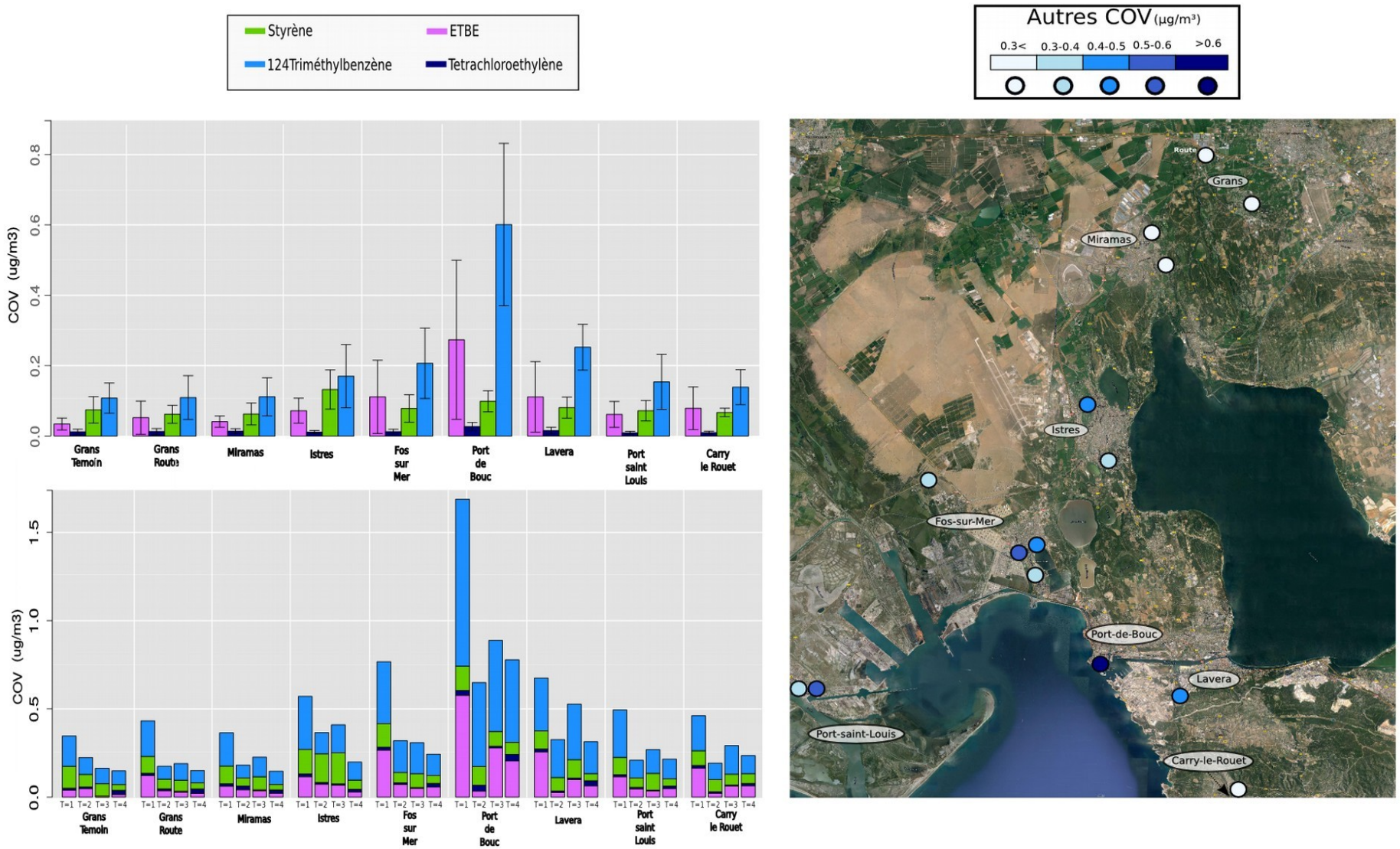



*Figure 22 : a. Teneur moyenne de 4 COV des villes échantillonnées sur l'ensemble des 8 semaines d'étude. b. Evolution par quinzaines de ces 4 COV sur l'ensemble des villes échantillonnées. c. Cartographie de la teneur moyenne de ces 4 COV sur l'ensemble des stations d'étude*

*Tableau 9 : Teneurs moyennes en Tétrachloroéthylène,124 triméthylbenzène, styrène et ETBE de l'ensemble des stations d'étude.*

| | Tétrachloro-éthylène | 124trimethyl-benzène | Styrène | ETBE |
|---|---|---|---|---|
| **Grans Témoin** | **0,01** (0,01 – 0,02) | **0,11** (0,01 – 0,17) | **0,07** (0,03 – 0,12) | **0,03** (0,02 – 0,05) |
| **Miramas 1** | **0,01** (0 – 0,02) | **0,11** (0,07 – 0,19) | **0,06** (0,03 – 0,10) | **0,05** (0,02 – 0,09) |
| **Miramas 2** | **0,01** (0,01 – 0,03) | **0,11** (0,07 – 0,19) | **0,07** (0,03 – 0,1) | **0,03** (0,02 – 0,05) |
| **Istres 1** | **0,01** (0 – 0,02) | **0,18** (0,1 – 0,33) | **0,17** (0,05 – 0,23) | **0,10** (0,02 - 0,18) |
| **Istres 2** | **0,01** (0,01 – 0,02) | **0,16** (0,11 – 0,27) | **0,10** (0,05 – 0,12) | **0,05** (0,03 – 0,07) |
| **Fos 1** | **0,02** (0 - 0,02) | **0,19** (0,07 – 0,31) | **0,08** (0,05 – 0,14) | **0,08** (0,02 - 0,21) |
| **Fos 2** | **0,01** 0,01 - 0,02 | **0,28** (0,17 – 0,48) | **0,09** (0,05 – 0,14) | **0,17** (0,06 - 0,38) |
| **Fos 3** | **0,01** 0 - 0,02 | **0,22** (0,12 – 0,4) | **0,08** (0,04 – 0,15) | **0,1** (0,04 - 0,28) |
| **Fos 4** | **0,01** (0,01 – 0,02) | **0,13** (0,09 – 0,22) | **0,07** (0,04 – 0,1) | **0,10** (0,04 – 0,20) |
| **SNPB** | **0,03** (0,01 – 0,04) | **0,60** (0,47 – 0,95) | **0,10** (0,07 – 0,14) | **0,27** (0,03 - 0,58) |
| **Lavéra** | **0,02** (0,01 – 0,03) | **0,25** (0,18 – 0,31) | **0,08** (0,04 – 0,1) | **0,11** (0,03 – 0,26) |
| **PSL 1** | **0,01** (0,00 – 0,01) | **0,17** (0,13 – 0,23) | **0,08** (0,05 – 0,1) | **0,06** (0,03 - 0,08) |
| **PSL 2** | **0,01** (0,01 – 0,02) | **0,14** (0,06 – 0,30) | **0,05** (0,03 – 0,10) | **0,07** (0,02 – 0,18) |
| **Grans R1** | **0,01** (0 - 0,03) | **0,09** (0,05 – 0,17) | **0,07** (0,03 – 0,09) | **0,04** (0,01 - 0,12) |
| **Grans R2** | **0,01** (0,01 - 0,02) | **0,16** (0,08 – 0,25) | **0,07** (0,04 – 0,10) | **0,09** (0,04 – 0,18) |
| **Grans R3** | **0,01** (0,01 - 0,02) | **0,08** (0,04 – 0,18) | **0,05** (0,03 – 0,09) | **0,03** (0,01 - 0,07) |
| **Carry** | **0,01** (0,01 - 0,01) | **0,14** (0,09 – 0,20) | **0,07** (0,06 – 0,08) | **0,08** (0,02 – 0,16) |

## II.5. Évaluation de l'effet du trafic routier

### II.5.1. Contexte et contribution routière

Les émissions du secteur du transport émettent 10 % des COV totaux en France concernant l'année 2012 (CITEPA). Au niveau national, le parc automobile en circulation durant l'année 2015 a été estimé par le Comité des Constructeurs Français d'Automobiles à plus de 38 400 000 véhicules. Parmi cet ensemble, le nombre de voitures particulières s'élève à 31,8 millions. L'étude du pourcentage de carburants destinés aux voitures particulières affiche une augmentation de l'utilisation de voiture diesel, à plus de 64 % en 2014. La consommation de gazole est logiquement en plein essor (Annexe C). Selon les derniers chiffres du CPDP (Comité Professionnel du Pétrole, 2015), entre août 2013 et juillet 2014, la consommation française de carburants a atteint 49,83 millions de mètres cubes (en hausse de 0,1 % par rapport à la consommation des douze mois mobiles précédents). En regroupant le parc roulant concernant les voitures particulières, les poids lourds, les deux roues et les véhicules utilitaires, la part du gazole dans la consommation de carburants routiers durant ces douze mois a été de 81,3 %, une moyenne représentative de ces 3 dernières années (CPDP, 2015). En relation directe avec la quantité et les espèces de COV émis, le type de carburant (essences ou diesel) ainsi que leurs utilisations (urbaine ou autoroutiere) sont inévitablement à prendre en compte. De nombreuses études ont été effectuées pour essayer de caractériser les émissions en COV selon le type de carburant utilisé mais également selon l'utilisation urbaine ou autoroutière. Les travaux de Caplain (2005) ont été synthétisés et mis en relation avec les COV pris en compte dans notre étude (Tableau 10). Le parc échantillonné testé comprend ici uniquement des véhicules de motorisation essence et diesel catalysés.

*Tableau 10 : Caractérisation des émissions en COV selon le type de carburant (ORS,2007)*

| | Essence | | Diesel | |
|---|---|---|---|---|
| | Urbain | Autoroutier | Urbain | Autoroutier |
| **Aldéhydes** (mg.km$^{-1}$) | 15,6 | 3,4 | 19,4 | 3,9 |
| **Cétones** (mg.km$^{-1}$) | 11,7 | 0,37 | 4,4 | 1,4 |
| **Alcènes / Alcynes**(mg.km$^{-1}$) | 62,5 | 22,1 | 53,0 | 8,4 |
| **Alcanes**(mg.km$^{-1}$) | 331,4 | 110,9 | 146,8 | 49,9 |
| **Monoaromatiques** (mg.km$^{-1}$) | 4039,1 | 811,7 | 657,4 | 260,0 |

En nous concentrant sur les émissions dans le cadre autoroutier, nous observons que les véhicules essence émettent deux fois plus d'alcanes et trois fois plus de composés monoaromatiques que les véhicules diesel. Les COV pris en compte dans cette étude sont ainsi beaucoup moins émis dans l'atmosphère par les véhicules diesel. De plus, en fonction du type de véhicule diesel concerné, les émissions peuvent également être différentes. Latella et son équipe (2005) ont caractérisé les émissions d'un grand nombre de COV relatifs à plusieurs types de véhicules diesel en fonction de leur norme européenne (Annexe D) pour essayer de déterminer les différences d'émissions.

Les résultats présentés ici font référence à deux catégories de moteur diesel en fonctions de plusieurs normes européennes :

- Diesel-EU3 : Véhicules construits après le 01/01/2000
- Diesel-mixed : Diesel-EU1 et EU2 construits avant le 01/01/2000

Les profils d'émissions en fonction des deux types de véhicules diesel comparés ici sont très différents. En effet, même si l'éthylène est le COV le plus émis par les deux catégories (20,4 % pour les véhicules diesel avant 2000, 31,8 % pour les véhicules diesel après 2000), les différences d'émissions entre les deux types de véhicules analysés sont notables. Pour les véhicules datant d'avant les années 2000, c'est le toluène et le benzène qui viennent se placer après l'éthylène, avec un pourcentage d'émissions respectif de 14,7 % et 8,7 %. En revanche, les véhicules datant d'après les années 2000 voient le méthylpentane et le propène comme les COV ayant le pourcentage d'émissions le plus important après l'éthylène avec des valeurs respectives de 16,0 % et 7,8 %. Les hydrocarbures monoaromatiques (benzène, toluène, xylène…) semblent être beaucoup moins émis par les véhicules de nouvelle génération, avec des valeurs exemples de 1,5 % pour le benzène, 2,9 % pour le toluène et de 0,7 % pour les m/p-xylène.

### II.5.1. Résultats

La présence de grands axes de circulation au sein de la zone d'étude nécessite de caractériser au mieux les émissions d'un axe routier important afin de pouvoir en estimer les contributions potentielles. Ainsi, un site d'étude a été placé à proximité immédiate de l'autoroute A54 comptabilisant entre 30 000 et 40 000 véhicules quotidiens pour la période d'étude (ORT, 2014). Ce site est positionné en zone rurale, à Grans, avec pour seule source potentielle de contamination importante en COV atmosphérique l'autoroute A54. Les cartouches de prélèvement ont été placées selon un gradient de distance par rapport à l'autoroute pour mesurer, outre la contamination générale aux abords d'une autoroute, la différence de contamination en fonction de la distance à l'autoroute. Les trois cartouches de prélèvement sont ainsi placées respectivement à 40 m, 110 m et 170 m de distance par rapport à l'autoroute A54.

Les résultats présentés précédemment (figures 20, 21 et 22) ne laissent pas entrevoir de contamination significative de la station la plus proche de l'autoroute. En effet, les taux moyens de tous les COV observés lors de ces deux mois de prélèvement sont comparables à ceux des stations éloignées de toutes sources industrielles comme les stations de Grans, Miramas ou Carry. En plus de cette absence de différence observée, le gradient de distance par rapport à l'autoroute ne montre pas d'exposition particulière de la station proche de l'A54 (40 m) pour les COV étudiés (Figure 23). En effet, celle la plus proche de l'A54 (Grans R1) ne présente pas une exposition supérieure en COV en comparaison avec les deux autres stations placées respectivement à 110 m et 170 m. Ici, c'est la station positionnée à 110 m de l'autoroute (Grans R2) qui affiche les teneurs en COV atmosphériques les plus importantes. Cependant, l'analyse de ces résultats permet de mettre en évidence un impact relativement limité de l' A54, et plus généralement du trafic routier, sur la concentration atmosphérique des COV mesurés. Les résultats observés à Grans-Route sont ainsi comparables à ceux enregistrés au sein de la station Grans Témoin, station qui ne présente aucune source de COV à proximité, qu'elle soit routière ou industrielle. Les BTEX et les alcanes, qui représentent la grande majorité des COV analysés, sont plus faiblement émis par les véhicules diesel que par les véhicules essence. Ils restent toutefois majoritaires dans les émissions de COV des moteurs diesel, aussi une étude plus approfondie sur les déplacements de masse d'air en bordure d'autoroute, de la direction du vent ou de l'influence de la position d'une barrière végétale sous forme de haies d'arbres permettrait de développer plus en détail ces résultats.

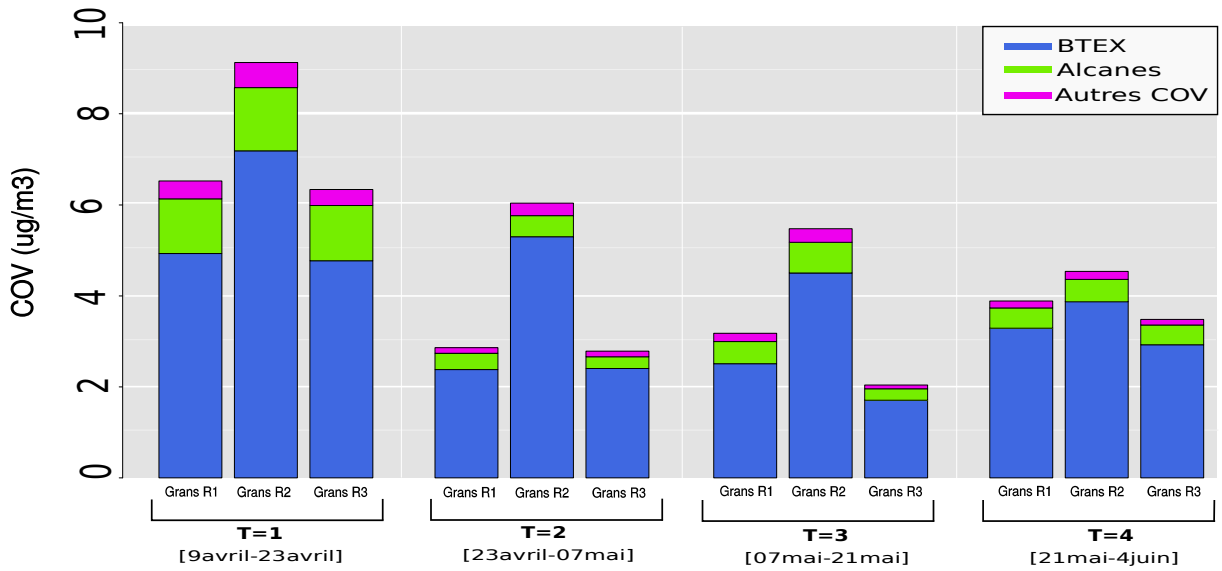



*Figure 23 : Résultats concernant l'ensemble des COV de la station Grans route, en fonction du temps et de la distance à l'autoroute.*

Ces résultats permettent de mettre en évidence l'influence limitée du trafic routier pour l'ensemble de la zone d'étude. . De plus, l'étude des BTEX et des alcanes n'a pas révélé un impact urbain visible. Ainsi, les fortes valeurs enregistrées à Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavera sont la conséquence d'une exposition d'origine essentiellement industrielle.

En observant l'évolution temporelle concernant la station Grans-Route, la période de la première quinzaine de prélèvement affiche une exposition en COV atmosphérique supérieure comparée à la période des trois quinzaines suivantes. Cette évolution des concentrations est cohérente et comparable aux évolutions déjà observées sur l'ensemble des stations d'étude, à savoir une première quinzaine d'échantillonnage relativement élevée. Ces variations des concentrations atmosphériques en COV relativement homogènes entre les stations sembleraient indiquer une exposition commune à l'ensemble des stations à l'étude. Les sources d'émission responsables de l'exposition des stations telles que Fos-sur-Mer ou Port-de-Bouc impacteraient aussi amplement à l'extérieur de la zone industrielle. La mise en évidence d'une contamination quasi industrielle et l'absence d'exposition routière durant cette étude semblerait expliquer une influence industrielle sur les concentrations en COV atmosphériques observée au sein de nos stations d'échantillonnage les plus éloignées.

## II.6. Relations entre COV et autres polluants atmosphériques : cas de la station de Fos-3 (Groupe scolaire Gérachios)

La station Fos 3 installée au sein du groupe scolaire Gérachios a fait l'objet de nombreuses mesures au cours de la période d'échantillonnage des COV, permettant d'observer les teneurs en nombre de PM1 sur toute cette période d'étude (compteur de particules ou CPC). En plus de ces mesures, une station AirPaca située à proximité (Fos-Carabins) a permis de confronter les données enregistrées de COV et de PM1 avec les teneurs en PM10 et $SO_2$ échantillonnées sur toute la période d'étude. Les teneurs moyennes en COV enregistrées au sein de la station Fos 3 (Figure 24) laissent apparaître une contamination en COV sensiblement supérieure lors des deux premières semaines d'exposition. Comme observé précédemment, cette contamination en COV respecte la tendance générale, à savoir des concentrations moyennes en COV plus importantes la première quinzaine d'exposition. Il est cependant important de signaler que la concentration en hexane est la seule qui se voit augmenter la deuxième quinzaine de prélèvement.

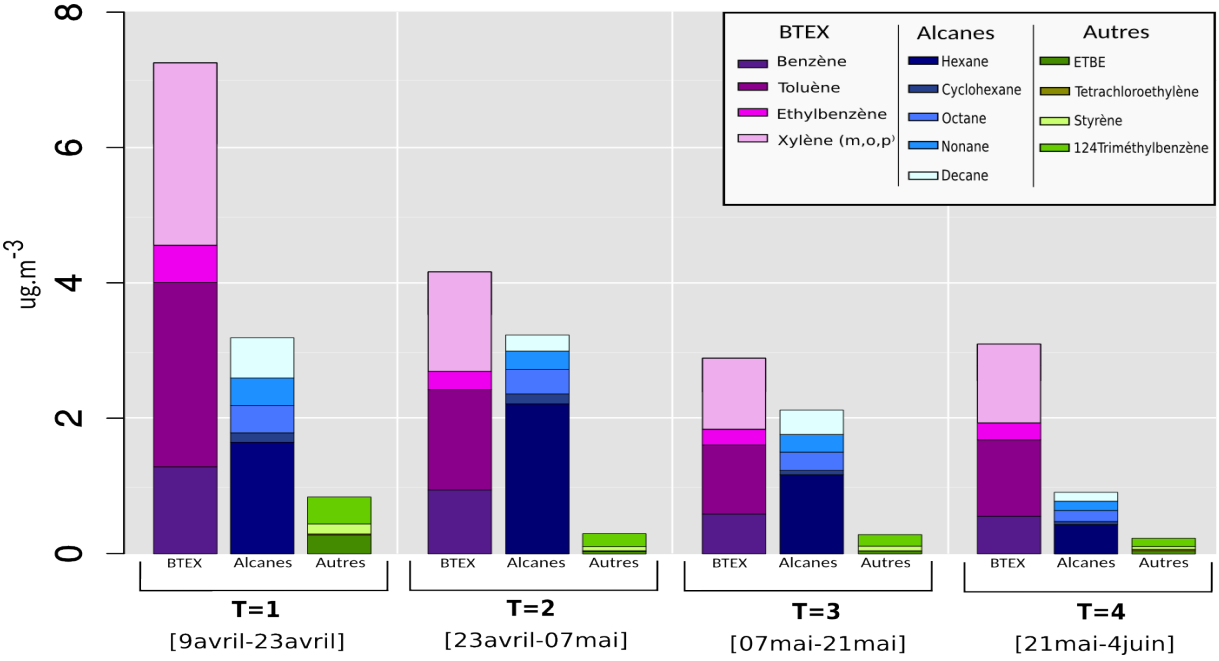



*Figure 24 : Concentrations en COV enregistrées au sein de la station Fos 3 (Gérachios)*

En plus des données AirPaca concernant le $SO_2$ et les PM10, l'échantillonnage à l'aide du CPC nous permet de compter les PM1 sur toute la période d'étude (Figure 25). Une moyenne par quinzaine concernant ces données a également été réalisée, permettant une concordance dans le temps avec la pose des cartouches Radiello 145© (Tableau 11). Le comptage du nombre de particules offre une approche très complémentaire de la mesure en masse de particules, méthode imposée par la réglementation. Elle permet de mieux prendre en compte les particules ultrafines dans la mesure, car chaque particule compte de la même façon dans le nombre total, quelle que soit sa taille. En revanche, dans la mesure en masse, les plus grosses particules ont un impact beaucoup plus important sur le résultat et les particules ultrafines sont pratiquement négligées du fait de leur faible masse. Pourtant, il est reconnu que l'impact potentiel des particules sur la santé est d'autant plus élevé que les particules sont fines. De plus, le comptage des PM1 permet une représentation plus ciblée des sources potentielles. En effet, les PM10 témoignent d'une contamination générale, regroupant l'impact industriel, urbain et routier. D'autre part, le comptage en particule PM1 semble caractériser, par des émissions de particules de plus petite taille, des sources plutôt industrielles.

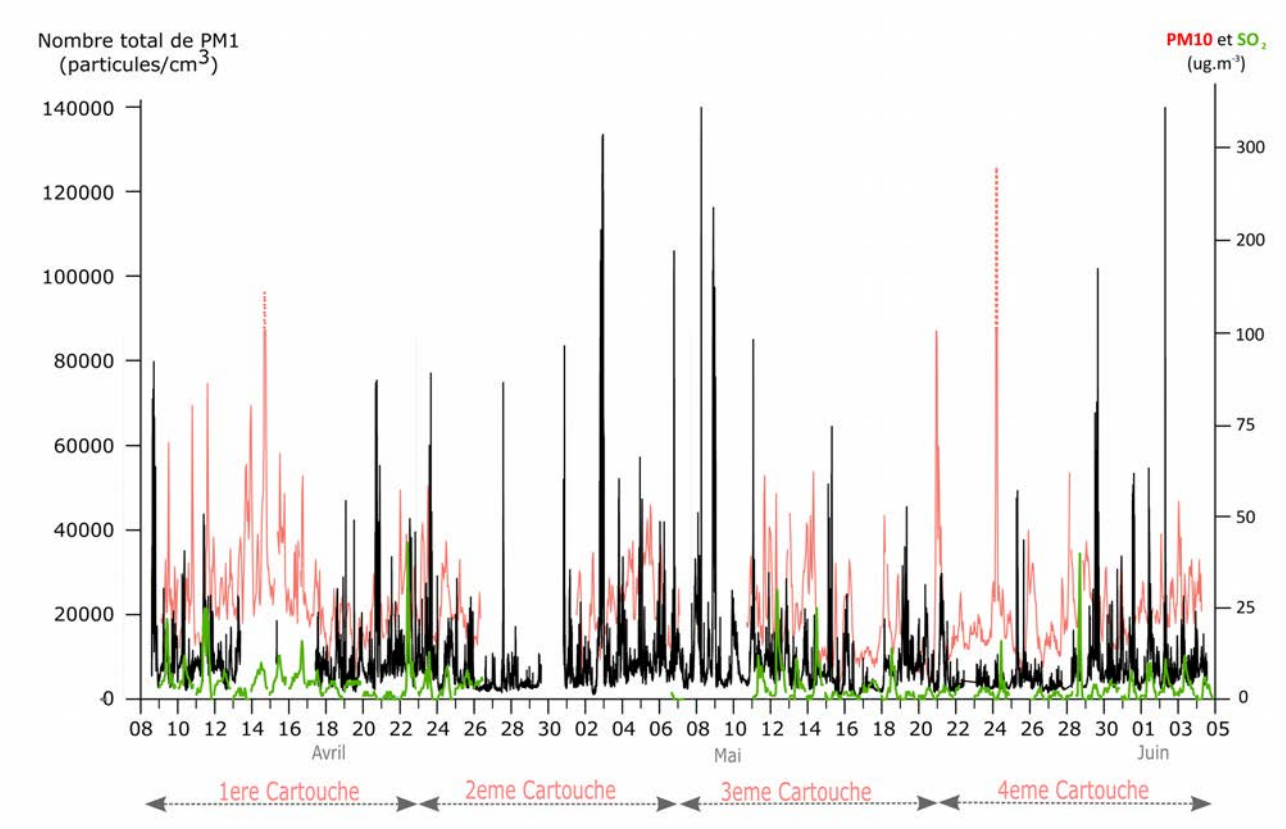



*Figure 25 : Niveaux de PM10,PM1 et SO2 enregistrés au sein de la station Fos 3 (Gérachios)*

Sur l'ensemble de la période d'échantillonnage, seule la première quinzaine de prélèvement n'affiche pas de pics en nombre de PM1 supérieurs à 100 000 particules.cm$^{-3}$. Malgré cela, elle témoigne de la concentration moyenne en nombre de PM1 la plus importante (9350 particules.cm$^{-3}$). Le nombre moyen de particules mesuré pendant cette campagne durant les périodes de mistral (six dernières semaines) reste sensiblement plus faible que lors de régime de vents différents, en particulier lors des deux premières semaines d'échantillonnage. Cette tendance a déjà été observée lors de la campagne CAMESCOP.
De même que pour les COV et les PM1, les concentrations moyennes enregistrées en $SO_2$ et PM10 au sein de cette station d'étude sont sensiblement plus importantes lors de la première quinzaine de prélèvement. La campagne CAMESCOP réalisée par l'Institut Ecocitoyen en 2011 a montré que les périodes de pics en nombre de PM1 étaient souvent associées à la présence de $SO_2$ et de NOx. La figure ci-dessus (Figure 25) ne laisse pas clairement apparaître une corrélation entre les teneurs en $SO_2$ et nombre de particules. Cependant, une analogie plus légèrement plus importante est observée entre les teneurs atmosphériques entre le $SO_2$ et le nombre de PM1 ($R^2$ 0,79) en comparaison avec le $SO_2$ et la masse en PM10 ($R^2$ 0,67). De même, les quantités de COV et en nombre de PM1 semblent être associées en termes de proportions durant les différentes quinzaines d'échantillonnage. Le nombre de PM1 semble corroborer les hypothèses

*Tableau 11: Concentrations moyennes en PM1, PM10, $SO_2$ et COV au sein de la station Fos Gérachios (Fos3).*

| | PM1 (particules.cm$^{-3}$) | PM10 (µg.m$^{-3}$) | $SO_2$ (µg.m$^{-3}$) | $COV_{tot}$ (µg.m$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| 1ère quinzaine | 9350 | 29,2 | 4,7 | 11,3 |
| 2ème quinzaine | 8460 | 26,1 | 3,5 | 7,7 |
| 3ème quinzaine | 8330 | 20,8 | 3,0 | 5,3 |
| 4ème quinzaine | 6740 | 24,1 | 2,6 | 4,2 |

habituelles concernant ces deux composés, notamment une origine industrielle commune (CAMESCOP, 2014).
La Figure 26 représente les roses de pollutions en nombre PM1, PM10 et $SO_2$ durant toute la période d'étude. Ces différentes roses de pollution montrent que la quasi-totalité des concentrations en PM1 supérieures à 20 000 particules.cm$^{-3}$ sont enregistrées par vent de sud et sud-ouest. La rose de pollutions concernant le $SO_2$ présente les mêmes caractéristiques que le nombre de particules, à savoir une des concentrations importantes en $SO_2$ (supérieures à 10 ug.m$^{-3}$) par vent de sud et un taux relativement faible par mistral. La rose de pollution en PM10 indique également que les concentrations supérieures à 30 µg.m$^{-3}$ sont relevées par vent de sud. Contrairement au $SO_2$ et au nombre de PM1, des concentrations importantes en PM10 sont aussi enregistrées par vent ouest nord-ouest. Il est nécessaire de préciser que les échelles de vitesses de vent représentées sur la Figure 26 sont différentes en raison d'une panne concernant les instruments de mesures AirPaca.

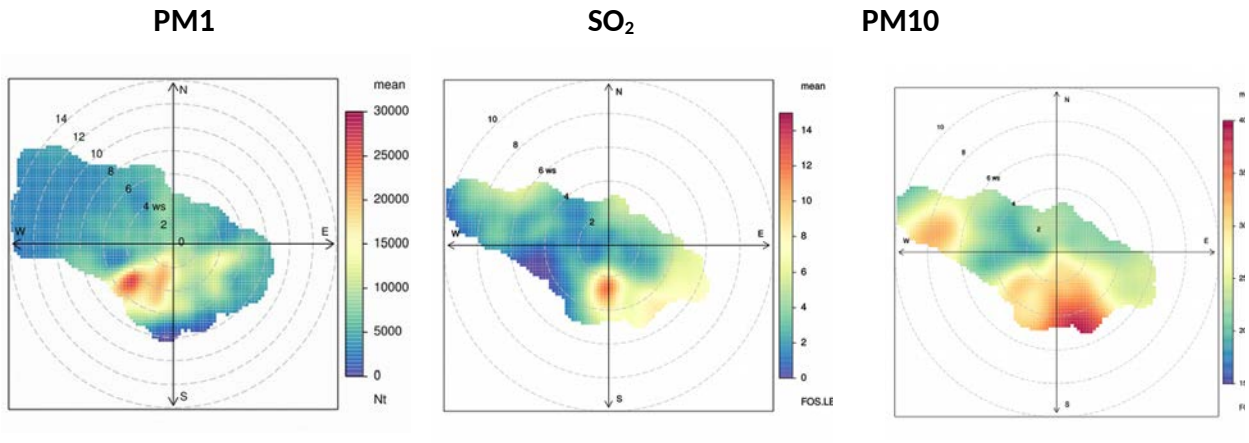



*Figure 26 : Roses des pollutions en nombre de particules (PM1), SO2 et PM10 à Fos 3*

L'absence de corrélation entre le nombre de PM1 et la masse de PM10, observée sur ce même site de prélèvement lors de la campagne CAMESCOP en 2011, se confirme ici. On note en revanche une légère correspondance entre le $SO_2$ et les PM1, dont les concentrations moyennes diminuent lors d'épisodes de mistral. Par ailleurs, une source non négligeable de particules grossières est visible par mistral, alors qu'elle n'apparaît pas pour le SO2 et le nombre de PM1.

Toutes les mesures atmosphériques réalisées au sein du groupe scolaire Gérachios ont permis de mettre en évidence que l'ensemble des paramètres étudiés ici (COV, PM1, PM10 et $SO_2$) affichent une teneur plus importante lors de la première quinzaine d'exposition. Les roses de pollution effectuées, concernant le nombre de PM1, la masse de PM10 et les concentrations en $SO_2$, laissent apparaître une contamination très limitée en $SO_2$ et PM1 par vent de mistral. Le mistral, qui a dominé notre période d'étude, semble avoir une influence très importante sur l'exposition de cette station concernant l'ensemble des paramètres mesurés ici. Même si l'exploitation de ces résultats n'a pas mis en évidence de fortes corrélations entre ces paramètres, il s'avère que les teneurs atmosphériques en $SO_2$ et PM1 semblent évoluer de la même façon, consolidant, à moindre mesure, les résultats de la campagne CAMESCOP. Il est néanmoins à signaler qu'une absence de données en $SO_2$ durant une période de pics importants en PM1 (7 mai-11 mai) limite le poids des corrélations entre ces deux paramètres durant les deux mois d'échantillonnage. Le $SO_2$ étant exclusivement d'origine industrielle et le PM1 étant très fortement lié aux activités industrielles, l'évolution sensiblement analogue des teneurs totales en COV avec le $SO_2$ et les PM1, durant les différentes quinzaines d'étude (tableau 11), pourraient de nouveau pointer la prépondérance de l'impact industriel sur la teneur atmosphérique en COV.

# III. ÉLÉMENTS DE COMPARAISON POUR LES BTEX

## III.1. Région de Fos, en 2014

Au sein du territoire, AirPaca assure depuis plusieurs années une surveillance du benzène et des BTEX dans différents lieux marqués par des expositions urbaines, routières ou industrielles. Cette surveillance est réalisée selon la même méthode, avec des échantillonneurs passifs de type radiello exposés pendant deux semaines durant toute l'année, puis analysés en laboratoire. Cette surveillance est notamment complétée par des mesures continues par chromatographie sur les sites de Martigues Lavéra et Berre l'Etang.

*Tableau 12 : Teneurs en benzène, toluène et xylène en 2014 (AirPaca, Bilan annuel 2014) et 2015 (IECP).*

| | Données AirPaca2014 ($\mu g.m^{-3}$) | | | | | Données Institut Ecocitoyen 2015 ($\mu g.m^{-3}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Benzène | Toluène | Ethyl-benzène | O-Xylène | m,p Xylène | Benzène | Toluène | Ethyl-benzène | O-Xylène | m,p Xylène |
| **Lavéra** | 1,6 | 1,3 | | 1,7 | | 1,3 | 1,7 | 0,4 | 0,5 | 1,3 |
| **Fos Carabins** | 0,9 | 1,7 | 0,3 | 0,4 | 1 | 0,8 | 1,6 | 0,3 | 0,4 | 1,2 |
| **Port-de-Bouc** | 1,4 | 2,7 | 0,5 | 0,6 | 1,5 | 1,6 | 5,1 | 0,8 | 1,1 | 3,0 |
| **Port-Saint-Louis-du-Rhône** | 0,6 | 1 | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 1,3 | 0,2 | 0,3 | 0,8 |
| **Marseille Cinq Avenues** | 1 | 3,4 | 0,5 | 0,8 | 1,9 | | | | | |

L'ensemble des stations échantillonnées par AirPaca en 2014 respectent les valeurs réglementaires en benzène. Les sites les plus exposés au sein du territoire sont ceux ayant une exposition industrielle (Lavéra). La comparaison entre les deux campagnes d'échantillonnage (Tableau 12) laisse apparaître une forte analogie des concentrations moyennes en BTEX en fonction des deux années de prélèvement. Même si les concentrations observées à Port-de-Bouc lors de cette campagne sont légèrement plus importantes, alors que les concentrations de la station Lavéra sont légèrement plus faibles, les stations Fos Carabins et Port-Saint-Louis-du-Rhône affichent des teneurs moyennes en BTEX quasi identiques entre les deux années. La station Marseille Cinq-Avenues témoigne ici d'une exposition à un fond urbain d'une grande agglomération. Une rapide comparaison montre que les teneurs moyennes en benzène sont plus importantes à Lavéra et Port-de-Bouc qu'à Marseille Cinq-Avenues. La station Port-de-Bouc, échantillonnée en 2015, affiche des teneurs moyennes supérieures à Marseille Cinq-Avenues pour les 5 BTEX. AirParif, qui organise des suivis réguliers de la quantité atmosphérique en benzène en Île-de-France, montre que la concentration en benzène des stations parisiennes qualifiées d'urbaines sont, pour quasiment toutes ces stations, de 1 $\mu g.m^{-3}$ de benzène en moyenne. Les stations proches d'installations industrielles semblent ainsi témoigner d'une exposition supérieure en BTEX, notamment en benzène, par rapport aux stations situées au sein d'importantes agglomérations françaises (AirParif, 2014).

## III.2. Région de Fos, 13 ans auparavant

Entre 2001 et 2002, Airfobep (devenue aujourd'hui AirPaca) a conduit une étude de surveillance de la qualité de l'air de la région de l'Etang de Berre et de l'Ouest des Bouches-du-Rhône en mesurant les teneurs atmosphériques en benzène, toluène et xylène. Airfobep a étendu la surveillance de ces composés par échantillonnage passif de type Radiello par campagne de 15 jours (quatre à six campagnes, août/novembre/janvier/mars/mai/juillet) à de nombreuses villes correspondant à notre zone d'étude permettant ainsi une comparaison pertinente avec nos données. L'ensemble des villes coïncidant avec nos sites d'échantillonnage ont été regroupées, les données ont ensuite été moyennées (Tableau 13) justifiant ainsi une comparaison directe des teneurs en benzène, toluènes et xylènes de toutes les villes prises en compte dans cette étude à plus de 10 ans d'écart.

*Tableau 13 : Comparaison des teneurs moyennes en benzène, toluène et xylène en 2015 (Institut Ecocitoyen) et 2001/2002 (Airfobep).*

| Données Institut Ecocitoyen 2015 ($\mu g.m^{-3}$) | | | |
|---|---|---|---|
| | Benzène | Toluène | Xylène |
| **Grans** | 0,60 | 0,98 | 0,88 |
| **Miramas** | 0,58 | 0,89 | 0,78 |
| **Istres** | 0,64 | 1,40 | 1,3 |
| **Fos** | 0,90 | 1,5 | 1,6 |
| **Lavéra** | 1,3 | 1,7 | 1,7 |
| **PSL** | 0,52 | 1,1 | 1,0 |
| **Carry** | 0,58 | 1,3 | 1,1 |
| SNPB | 1,6 | 5,1 | 4,0 |

| Données Airfobep 2001/2002 ($\mu g.m^{-3}$) | | | |
|---|---|---|---|
| | Benzène | Toluène | Xylène |
| **Grans** | 1,4 | 3,6 | 4,1 |
| **Miramas** | 1,2 | 3,9 | 4,4 |
| **Istres** | 1,2 | 3,1 | 3,5 |
| **Fos** | 1,9 | 3,7 | 4,1 |
| **Lavéra** | 2,9 | 3,7 | 3,9 |
| **PSL** | 0,75 | 1,8 | 2,2 |
| **Carry** | 1,4 | 2,5 | 2,8 |

La comparaison de ces deux échantillonnages, distincts dans le temps, laisse apparaître une différence importante des teneurs moyennes en BTEX. L'ensemble des stations échantillonnées en 2015 affichent des concentrations moyennes plus faibles concernant ces trois COV. D'une manière générale, l'échantillonnage réalisé en 2015 présente des concentrations inférieures à celui effectué par Airfobep entre 2001 et 2002, d'un facteur deux (Istres, Fos-sur-Mer, Lavéra, Port-Saint-Louis-du-Rhône, Carry) à quatre (Grans, Miramas). La ville de Port-de-Bouc ne faisant pas partie de ce programme d'étude d'Airfobep, une comparaison des valeurs est alors impossible. Malgré tout, nous pouvons observer que les teneurs importantes en COV observées à Port-de-Bouc durant la présente étude sont dans la même gamme de valeurs que les mesures effectuées à Fos-sur-Mer au début des années 2000, voire nettement supérieures en ce qui concerne le toluène.

La tendance générale affiche ainsi une diminution nette des teneurs en benzène, toluène et xylène entre 2001 et 2015. La toxicité avérée et supposée des BTEX les place au cœur de toutes les réglementations concernant les COV depuis le début des années 2000. La France s'est engagée sur le plan international, dans le cadre du protocole de Göteborg, à réduire ses émissions de COV d'environ 40 % entre 1999 et 2010. Ces engagements ont été repris par la directive du 23 octobre 2001 fixant des plafonds nationaux d'émissions pour certains polluants atmosphériques qui imposent une limite aux émissions de COV à respecter en 2010 (1050 Kt). Également, la réduction des émissions de COV fait l'objet depuis 2001 d'une action nationale de l'inspection des installations classées visant à identifier les principaux émetteurs industriels (émissions supérieures à 30 tonnes par an). Ainsi la mise en place de ces directives pourrait être un facteur expliquant une baisse des teneurs en COV observée dans cette zone d'étude depuis 2001. Cependant, l'influence

d'autres facteurs sont à prendre en compte dans une comparaison de données telle que celle-ci. L'influence de la météorologie, évoquée déjà plusieurs fois, est un paramètre primordial permettant une comparaison pertinente des données. De plus, la période d'échantillonnage semble également influencer significativement les concentrations en COV atmosphériques. En effet, des variations saisonnières de ces COV peuvent témoigner d'une augmentation des niveaux de concentration en hiver (Cheng et al., 1997 ; Na et Kim, 2001). En plus du chauffage domestique, pouvant sensiblement influencer la concentration en COV en milieu urbain en hiver, ces augmentations peuvent aussi se justifier par des phénomènes météorologiques liés à la saison. En effet, la couche de mélange atmosphérique étant beaucoup moins importante en hiver (Seinfeld et Pandis, 1997) rend cette période saisonnière plus propice à la stabilité de l'atmosphère d'où une accumulation des polluants, alors que l'été et les températures plus élevées favorisent la convection et donc une meilleure dispersion des polluants (Batterman et al., 2002 ; Borbon et al., 2002). La majorité de l'échantillonnage réalisé par Airfobep entre 2001 et 2002 a été effectuée en période hivernale, contrairement à notre période d'étude qui est estivale, ce qui pourrait augmenter potentiellement les écarts de concentrations moyennes en COV observés lors de cette comparaison et donc expliquer, à moindre mesure, les différences mesurées ici.

## III.3.Région de Dunkerque

Plusieurs campagnes d'échantillonnages des BTEX ont été réalisées au sein de la zone industrialo-portuaire de Dunkerque à l'aide d'échantillonneurs passifs Radiello (Roukous et al, 2009 ; Xiang et al, 2012). La communauté urbaine de Dunkerque présente de fortes similitudes avec notre territoire d'étude. La ville elle-même est le troisième port français et possède 225 usines (dont 16 installations classées Seveso), y compris des usines pétrochimiques, chimiques et sidérurgiques situées au sein d'une zone littorale. Les analogies concernant ces deux zones d'étude ainsi que les méthodes de prélèvement par échantillonnage passif rendent la comparaison des données particulièrement pertinente. Ces chiffres ont été regroupés dans le tableau 14.

*Tableau 14 : Comparaison des données concernant les BTEX*

| Références | Localisations | Type de site | Benzène | Toluène | Ethylbenzène | m, p-Xylène | O-Xylène |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Cette étude** | **Grans** | Rural | 0,6 | 0,98 | 0,21 | 0,64 | 0,23 |
| **Cette étude** | **Miramas** | Rural, Urbain | 0,58 | 0,89 | 0,20 | 0,57 | 0,21 |
| **Cette étude** | **Istres** | Urbain | 0,64 | 1,4 | 0,29 | 1,00 | 0,34 |
| **Cette étude** | **Fos** | Urbain, Industriel | 0,9 | 1,55 | 0,32 | 1,15 | 0,43 |
| **Cette étude** | **Lavera** | Urbain, Industriel | 1,28 | 1,73 | 0,36 | 1,25 | 1,07 |
| **Cette étude** | **SNPB** | Urbain, Industriel | 1,6 | 5,12 | 0,75 | 2,97 | 0,45 |
| **Cette étude** | **PSL** | Urbain | 0,52 | 1,12 | 0,21 | 0,73 | 0,27 |
| **Cette étude** | **Carry** | Rural, Urbain | 0,58 | 1,29 | 0,24 | 0,83 | 0,30 |
| **Roukous et al, 2009** | **Dunkerque** | Rural | 1,08 | 0,51 | 0,22 | 0,66 | 0,22 |
| **Roukous et al, 2009** | **Dunkerque** | Urbain, Industriel | 1.24 | 1.34 | 0.29 | 0.69 | 0.22 |
| **Roukous et al, 2009** | **Dunkerque** | Industriel | 1.55 | 2.10 | 0.56 | 0.82 | 0.32 |
| **Xiang et al, 2012** | **Dunkerque** | Urbain, industriel | 0.40 | 1.22 | 0.37 | 0.86 | 0.30 |

La majorité des BTEX ont des taux similaires à Dunkerque entre 2009 et 2012 pour des échantillonnages en zones urbaine et industrielle. Cependant, nous pouvons observer que les deux études conduites au sein de cette ville présentent des différences de concentrations au niveau des teneurs atmosphériques moyennes en benzène, plus faibles en 2012 qu'en 2009. Ces faibles concentrations s'expliquent par des conditions météorologiques et atmosphériques particulières durant la période de prélèvement, sachant que la technique d'échantillonnage ainsi que les placettes sont identiques.

La comparaison des résultats obtenus lors de l'étude conduite par l'ICPE avec les différentes études réalisées à Dunkerque montre une certaine analogie entre les teneurs moyennes des différents BTEX. Les stations caractérisées par une exposition rurale (Tableau 14) au sein du territoire de Dunkerque et de l'Ouest des Bouches-du-Rhône témoignent de concentrations atmosphériques en éthylbenzène et xylène quasi semblables. Celles en benzène sont, en revanche, légèrement plus faibles lors de la campagne 2015 IECP, alors que les teneurs moyennes en toluène sont légèrement plus importantes.

Les stations qualifiées de site urbain/industriel lors de cette étude sont des sites de mesures localisés au sein d'une agglomération proche d'installations industrielles (Fos-sur-Mer, Lavéra ou Port-de-Bouc). Il

s'avère ici que les concentrations enregistrées sur ces stations ont une intensité proche des stations qualifiées également de sites urbains/industriels lors de l'échantillonnage effectué à Dunkerque en 2009. Même si les valeurs sont relativement proches, il est observé, lors de la comparaison de ces différentes études, que les villes en périphéries d'installations industrielles dans l'ouest des Bouches-du-Rhône semblent plus exposées que celles positionnées au sein de la ville de Dunkerque. Les stations Fos-sur-Mer, Lavéra et Port-de-Bouc affichent ainsi des teneurs moyennes en BTEX relativement plus élevées. Il est également important de noter que les sites classés sous la catégorie « industrielle » dans l'étude effectuée par Roukous et son équipe sont définis par une distance inférieure à 50 m d'une industrie. La station d'échantillonnage de Port-de-bouc, située à plus de 1,8 km d'une industrie, affiche des teneurs en BTEX largement supérieures à des stations d'échantillonnages localisées à moins de 50 m d'industries lourdes à Dunkerque.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette campagne d'échantillonnage, réalisée par L'Institut Ecocitoyen, s'est fixée comme objectif de caractériser la concentration atmosphérique de plusieurs COV (15) sur un territoire centré autour de la ZIP de Fos, en étudiant l'exposition de 17 stations s'étalant de la ville de Grans à Carry-le-Rouet. Avec une technique d'échantillonnage passif, l'exposition de ces 17 stations a été évaluée d'avril 2015 à juin 2015 pour un total de 68 cartouches de prélèvement utilisées. Parmi l'ensemble des stations étudiées, huit étaient positionnées à mois de 5 km d'un complexe industriel et six ont été placées à une plus grande distance de la zone industrielle, jusqu'à plus de 20 km (Grans Témoin). Trois autres stations ont été utilisées pour cibler l'influence routière sur la prise de données, en observant un gradient de distance par rapport à l'autoroute A54. La disposition de ces stations au sein du territoire d'étude nous a permis de fournir des données précises sur les différentes influences présentes concernant les COV atmosphériques.

Il en ressort que les mesures de ces différents COV ont directement visé les stations situées dans un périmètre de 2 km autour d'une industrie (Fos-sur-Mer, Lavéra, Port-de-Bouc) comme étant significativement plus exposées à des teneurs importantes en COV atmosphériques. La moyenne de l'ensemble des COV observée à Fos-sur-Mer et Lavéra témoigne d'une concentration atmosphérique doublée par rapport aux stations éloignées de toutes sources importantes en COV, comme à Miramas et Grans. La station située au sein de la commune de Port-de-Bouc (SNPB) est la plus fortement exposée aux COV dans l'air, avec des concentrations quatre fois supérieures aux sites éloignés de toutes sources potentielles, comme les stations de Grans ou Carry-le-Rouet, et deux fois supérieures aux stations ayant une forte proximité avec un complexe industriel comme les stations de Fos-sur-Mer et Lavéra. Le rapport entre le toluène et le benzène étant particulièrement important au sein de la station Port-de-Bouc, la masse d'air semble être relativement jeune, indiquant la possibilité d'une source en BTEX relativement proche de cette station. On note une augmentation des teneurs atmosphériques moyennes en COV à l'approche de la ZIP, notamment pour les BTEX et, de façon plus sensible encore, les alcanes. Plus précisément l'hexane, compte tenu de son augmentation significative au sein des stations de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra, semble caractériser le plus spécifiquement les émissions industrielles de cette zone d'étude.

Les stations disposées selon un gradient de distance par rapport à l'autoroute ont permis de montrer que la station la plus proche de l'axe routier (40 m) ne présente pas de niveau exposition en COV supérieur aux stations plus éloignées (110 m et 170 m). Ces résultats mettent en évidence un impact relativement limité de l'autoroute et, plus généralement, du trafic routier sur la concentration atmosphérique en COV. De plus, l'étude des BTEX et des alcanes n'a pas révélé d'influence urbaine particulière. Ainsi, les quantités significativement plus importantes de COV mesurées au sein des stations de Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc et Lavéra semblent avoir une origine essentiellement industrielle.

L'évolution des résultats en fonction du temps fait apparaître une exposition en COV atmosphériques supérieure lors de la première quinzaine de prélèvement en comparaison des trois quinzaines d'échantillonnage suivantes. Ces variations semblent être directement reliées à la capacité de dispersion des polluants par vent de mistral, mais aussi à l'augmentation de la photochimie durant l'étude. Cette évolution des concentrations sur l'ensemble des stations d'étude est cohérente et homogène, ce qui indique une exposition commune entre l'ensemble des stations à l'étude. L'étude de la force et de l'orientation des vents associés aux plus niveaux d'exposition à FsM et PdB indique des sources d'émission de nature industrielle. Ces sources d'émission impacteraient aussi amplement à l'extérieur de la zone industrielle. Même si les concentrations enregistrent une baisse progressive en fonction de l'augmentation de la distance à la ZIP, les émissions industrielles semblent donc influencer les concentrations en COV atmosphériques au sein de nos stations d'échantillonnage les plus éloignées, durant cette étude.

# BIBLIOGRAPHIE


**Abeles** F.B.. Ethylene in plant biology. Academic Press. (**1973**).

**Airfobep.** Mesure des niveaux moyens de benzène de la région de l'ouest des Bouches-du-Rhône. (**2003**).

**Airfobep.** Surveillance exploratoire : Étude des Composés Organiques Volatils. (**2007**).

**AirPaca**. Qualité de l'air ouest Bouches-du-Rhône zone étang de Berre, bilan annuel **(2014)**.

**Airparif.** Surveillance de la qualité de l'air en Île-de-France, Rapport d'activités et bilan de la qualité de l'air **(2014)**

**Anderson S., Wells J., Fedorowicz A., Butterworth L., Meade B. & Munson, A**. Evaluation of the Contact and Respiratory Sensitization Potential of Volatile Organic Compounds Generated by Simulated Indoor Air Chemistry. *Toxicological Sciences 97*. (**2007**) 63-355.

**Atkinson R.** Atmospheric chemistry of VOCs and $No_x$ . *Atmospheric Environment* 34 **(2000**) 2063– 2101.

**Batterman S.A., Peng C.Y. & Braun J.** Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan. *Atmospheric Environment 36* (**2002**) 39-40.

**Boeglin M. L., Wessels D. & Henshel D**. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties. *Environmental Research 2* (**2006**) 242-54.

**Borbon A., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C. & Guillermo R.** Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere : overview of the main sources. *The Science of The Total Environment 292* (**2002**) 177-191.

**Brasseur G., Orlando J.J. & Tyndall, G.S**. Atmospheric chemistry and global change. *Oxford University Press* (**1999**)

**Calvert J.G., Atkinson R., Becker K.H., Kamens R.M., Seinfeld J.H., Wallington T.J., & Yarwood G**. The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press (**2002**) .

**Caplain I**. Mesure des émissions polluantes automobiles – Application à la modélisation eulérienne 3D de la formation des oxydants photochimiques dans la troposphère. *Thèse de doctorat d'université. Université des sciences et technologie de Lille* (**2005**).

**Cavalleri A., Gobba F., Nicali E. & Fiocchi V**. Dose-related color vision impairment in toluene-exposed workers. *Archives of Environmental Health* 6 (**2000**) 399-404.

**Cetin E., Odabasi M., Seyfioglu R.** Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery *Science of the Total Environment*. (**2003**) 312 103 - 312 112.

**Chang T.Y. & Norbeck J.M**. Vehicular CO emission factors in cold weather. *Air Pollution. Control 33* (**1983**) 1188–1189.

**Cheng L., Fu L., Angle R.P. & Sandhu H.S.** Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment 31* (**1997**) 239-246.

**Cicolella A**. Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés. *Revue des Maladies Respiratoires*, *Volume 25*, *Issue 2*, (**2008**) 155-163.

**Comité Professionnel du Pétrole.** Consommation francaise de carburants routiers en juillet 2015 (**2015**)**.**

**Dahech S.,Beltrando G., Quenol H.** Brise de mer et pollution atmosphérique à Sfax (Tunisie). *Pollution atmosphérique 190* (**2006**).

**Dockery D.W., Pope C.A**. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health 15* (**1994**) 107–132.

**Eller N., Netterstrom B. & Laursen P.** Risk of chronic effects on the central nervous system at low toluene exposure. *Occupational Medicine 6* (**1999**) 389-95.

**ENSPM (Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs)**. Bruts, raffinage, produits, schéma de fabrication. Support de formation (**2003**).

**Fellman, J. B.; Hood, E. and Spencer, R. G. M.** Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review, *Limnology and Oceanography* 55 (**2010**) 2452-2462 .

**Finlayson-Pitts B.J. & Pitts J.N.** Chemistry of the upper and lower atmosphere. *Academic Press*, *San Diego* (**2000**)

**Fontan J.** Les pollutions de l'air les connaître pour les combattre. Vuibert. (2003).

**Fuzzi S., Andreae M.O. ,Huebert B.J.,Kulmala M. , Bond T.** Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemestry Physics 6* (**2006**) 2017–2038

**Gallastegui G., Muñoz R., Barona A., Ibarra-Berastegi G., Rojo N., Elías A.** Evaluating the impact of water supply strategies on p-xylene biodegradation performance in an organic media-based biofilter. *Journal of Hazardous Materials 185* (**2011**) 1019-1026,

**GPMM (Grand Port Maritime de Marseille-Fos)**. Infos Clé (**2012**). http://www.marseille-port.fr/presse/infos_cles/gpmm_infos_cle_2012.pdf

**Hempel-Jorgensen, A., Kjaergaard, S.K., Molhave L. & Hudnel, K.H**.Sensory eye irritation in humans exposed to mixtures of volatile organic compounds. *Archives of Environmental Health 6* (**1999**) 416-424.

**IARC (International Agency for Research on Cancer) .** Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100F **(2012).**

**INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)** Fiches solvants : Les solvants pétroliers **(2011).** **http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204224**

**INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)**. Fiche toxicologique n°113 « Hexane » (**2005**).

**INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (**2002**).

**Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, Dauphin C.E**. Bioindication par *Pétunia Hybrida* de la pollution atmosphérique actuelle en Composés Organiques Volatils du territoire du Syndicat d'Agglomération Nouvelle Ouest Provence : Sources, degré d'influence et adaptabilité citoyenne**. (2014)**.http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/petunia/AIR%20-%202014%20-%20Dauphin%20-%20Rapp%20StageM2%20[P%C3%A9tunias].pdf

**Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, Dron J.** Rapport Technique Nombre et taille des particules en périphérie de zone industrialo-portuaire : Essai de l'instrumentation SMPS (**2014**).

**Knox E. G.** Childhood cancers and atmospheric carcinogens. Epidemiol Community Health 2 (**2005**) 101-105.

**Latella A.,Stani G.,Cobelli L.,Duane M.,Junninen H.,Astorga C.,Larsen B.R.** Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal of Chromatography 1071* (**2005**).

**Müller J.-F.** Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research, 97 (**1997**)* 3787-3804.

**Na K. & Kim Y. P.** Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea . *Atmospheric Environment 35* (**2001**) 2603-2614.

**Natusch D.F.S., Wallace J.R., Evans Jr. C.A.** Toxic trace elements : preferential concentration in respirable particles. *Science* 183 (**1984**) 202–204.

**Neubert D., Gericke C., Hanke B., Beckmann G., Baltes M.M., Kuhl K.P., Bochert G. & Hartmann J.** Multicenter field trial on possible health effects of toluene. II. Cross-sectional evaluation of acute low-level exposure. *Toxicology 2* (**2001**) 159-183.

**Observatoire régional des transports (ORT).** Chiffres clés **(2014).**

**Observatoire régional de santé d'Ile-de-France**. Les composés organiques volatils (COV) Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé (**2007).**

**Parlement européen.** Directive n° 2000/69/CE du 16/11/00 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (**2000**).

**Parlement européen.** Directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (**1999**).

**Pekey B. , Yılmaz H.** The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal 97* (**2011**) 213-219

**Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Gallo J-C.** Dependence on sampling rates of Radiello ® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. *Talanta 65* (**2005**) 1233-1240.

**Pleijel H., Ahlfors A., Skarby L., Pihl G., Sellden G., Sjodin A.** Effects of air pollutant emissions from a rural motorway on Petunia and Trifolium. *The Science of the Total Environment 146* (**1994**) 117–123.

**Pope C.A., Dockery D.W**. Health effects of fine particulate air pollution : lines that connect. *Journal of Air Waste Management Assocication 56* (**2006**) 709-742.

**Posthumus A.C.** Higher plants as indicators and accumulators of gaseous air pollution. *Environmental Monitoring and Assessment 3* (**1983**) 263–272.

**Ras M.R., Marce R.M., Borrull F**. Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment 161* (**2010**) 389–402.

**Rennix C. P., Quinn M. M., Amoroso P. J., Eisen E. A. & Wegman D.H**. Risk of breast cancer among enlisted Army women occupationally exposed to volatile organic compounds. *American Journal of Industrial Medicine 3* (**2005**) 157-167.

**Richter R., Caillol S.** Fighting global warming : The potential of photocatalysis against CO2, CH4, N2O, CFCs, tropospheric O3, BC and other major contributors to climate change. *Journal of Photochemistry and Photobiology 12* (**2011**) 1-19.

**Roukos J.,Riffault V.,Locoge N.,Plaisance H.** VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution 157* (**2009**) 3001-3009.

**Saada A., Nowak C. & Coquereau N.** État des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures – Rapport intermédiaire, Résultat de la phase 1. Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du Bureau de recherches géologiques et minières (**2005**) 110p.

**Seinfeld J. H., Pandis S. N.** Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons Inc. (**1998**) 1326p.

**Shao M., Zhang Y., Zeng L., Tang X., Zhang J., Zhong L., Wang B.** Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NOx in its production. Journal of Environmental Management 90 (**2009)** 512-518.

**Sigma-Aldrich**, Fiche de données sécurité (**2005**).

**Singh S.N., Tripathi R.D.** Environment Bioremediation Technologies (**2007**).

**SPPPI (Syndicat Permanent pour la Prévention des Pollutions Industrielles)**. Évaluation des risques sanitaires dans la Zone Industrielle de Fos-sur-Mer dans les Bouches-du-Rhône. Rapport Final SPPPI-Burgéap (**2008**) 152 p.

**Sunyer J., Atkinson R., Ballester F., Le Tertre A., Ayres J.G., Forastiere F., Forsberg B., Vonk J.M., Bisanti L., Anderson R.H., Schwartz J., Katsouyanni K., Study A.** Respiratory effects of sulphur dioxide : a hierarchical multicity analysis in the APHEA 2 study. *Occupational and Environmental Medicine 60* (**2003**).

**Tonneijcka A.E.G, Bergeb W.F., Jansenc B.P**. Monitoring the effects of atmospheric ethylene near polyethylene manufacturing plants with two sensitive plant species. *Environmental Pollution 123* (**2003**) 275–279

**Troussier F.** Evolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources.*Thèse de doctorat d'université. Université des sciences et technologie de Lille (**2006**).*

**Underwood B.A., Tieman D.M., Shibuya K, Dexter R.J., Loucas H.M., Simkin A.J., Sims C.A., Schmelz E.A., Klee H.J., Clark D.G.** Ethylene-regulated floral volatile synthesis in petunia corollas. *Plant Physiology 138* (**2005**) 255-266.

**Vandecasteele J-P.** Microbiologie pétrolière – concepts, implications environnementales, applications industrielles. Volume 1. Publications de l'institut français du pétrole, Paris. (**2005**) 412p

**VINCI Autoroute.** Rapport d'activité (**2012**)

**Watson J.J., Chow J.C., Fujita E.M**. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance Atmospheric Environment 35 (**2001**) 1567–1584

**Wolkoff P., Wilkins C. K., Clausen P. A. & Nielsen, G.D.** Organic compounds in office environments – sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry. *Indoor Air 1* (**2006**) 7-19.

**Wolkoff P., Skov P., Franck C. & Petersen L.N.** Eye irritation and environmental factors in the office environment--hypotheses, causes and a physiological model. S*candinavian Journal of Work Environment & Health 6* (**2003**) 411-430.

**Xiang Y.,Delbarre H.,Sauvage S., Léonardis T., Fourmentin M., Augustin P., Locoge N.** Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area. *Environmental Pollution 162* (**2012**) 15-28.

**Yang T.F., Gonzalez-Carranza Z.H., Maunders M.J., Roberts J.A.** Ethylene and the Regulation of Senescence Processes in Transgenic Nicotiana sylvestris Plants. *Annals of botany 101* (**2007**) 301-310.

**Zhang Y., Mu Y., Liu J., Mellouki A.** Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences 24* (**2012**) 124–130.

# LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Principaux secteurs impliqués dans les émissions de COV en France.....12
Figure 2 : Evolution des rejets de COV atmosphériques en France de 1988 à 2013, en kT.....14
Figure 3 : Cartographie du territoire SAN Ouest Provence.....19
Figure 4 : Cartographie des stations à Fos-sur-Mer.....23
Figure 5 : Cartographie des stations à Port-Saint-Louis-du-Rhône.....23
Figure 6 : Cartographie des stations à Port-de-Bouc, Lavéra et Carry-le-Rouet.....24
Figure 7 : Cartographie des stations à Miramas.....25
Figure 8 : Cartographie des stations à Istres.....25
Figure 9 : Cartographie des stations à Grans.....26
Figure 10 : Cartographie des stations Grans-Route.....27
Figure 11 : Dispositif d'échantillonnage passif par cartouche de prélèvement Radiello 145©.....28
Figure 12 : Exemple de station d'étude complète à Port-Saint-Louis-du-Rhône.....29
Figure 13 : Conditions météorologiques générales de température et de pluviométrie .....30
Figure 14 : Fréquence et vitesse des vents en fonction de la direction durant chaque quinzaine de la période d'étude (%).....32
Figure 15 : Concentrations en SO2 durant toute la période d'étude en données horaires .....34
Figure 16 : Roses de pollution de SO2 au sein du territoire d'étude .....35
Figure 17 : Concentrations en particules (PM10) durant toute la période d'étude.....36
Figure 18 : Roses de pollution concernant les PM10 au sein du territoire d'étude.....38
Figure 19 : Moyenne des COV analysés en fonction des communes.....39
Figure 20 : a. Teneur moyenne en BTEX des villes échantillonnées .....42
Figure 20 : b. Evolution par quinzaines des teneurs en BTEX sur l'ensemble des villes .....42
Figure 20 : c. Cartographie de la teneur moyenne en BTEX sur l'ensemble des stations.....42
Figure 21 : a. Teneur moyenne en alcanes des villes échantillonnées .....47
Figure 21 : b. Evolution par quinzaines des teneurs en alcanes .....47
Figure 21 : c. Cartographie de la teneur moyenne en alcanes sur l'ensemble des stations.....47
Figure 22 : a. Teneur moyenne de 4 COV des villes échantillonnées .....51
Figure 22 : b. Evolution par quinzaines de ces 4 COV sur l'ensemble des villes échantillonnées.....51
Figure 22 : c. Cartographie de la teneur moyenne de ces 4 COV .....51
Figure 23 : Résultats concernant l'ensemble des COV de la station Grans route, en fonction du temps et de la distance à l'autoroute.....55
Figure 24 : Concentrations en COV enregistrées au sein de la station Fos 3 (Gérachios).....56
Figure 25 : Niveaux de PM10, PM1 et SO2 enregistrés au sein de la station Fos 3 (Gérachios).....57
Figure 26 : Roses des pollutions en nombre de particules (PM1), SO2 et PM10 à Fos 3.....58

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comportement et durée de vie de plusieurs COV dans l'air. (Atkinson, R; 1994).....16
Tableau 2 : Evolution du rejet en COV (tonne) des industries l(iREP).....20
Tableau 3 : Caractéristiques des stations d'études, distances aux industries et aux axes routiers majeurs les plus proches.....22
Tableau 4 : Structures chimiques des BTEX.....40
Tableau 5 : Teneurs moyennes en BTEX de l'ensemble des stations d'étude.....44
Tableau 6 : Structures chimiques des alcanes considérés dans cette étude.....45
Tableau 7 : Teneurs moyennes en alcanes de l'ensemble des stations d'étude.....48
Tableau 8 : Structures chimiques du styrène, ETBE, tétrachloroéthylène et du 124 triméthylbenzène.....49
Tableau 9 : Teneurs moyennes en Tétrachloroéthylène,124 triméthylbenzène, styrène et ETBE de l'ensemble des stations d'étude.....52
Tableau 10 : Caractérisation des émissions en COV selon le type de carburant (ORS,2007).....53
Tableau 11 : Concentrations moyennes en PM1, PM10, SO2 et COV au sein de la station Fos Gérachios (Fos3).....57
Tableau 12 : Teneurs en benzène, toluène et xylène en 2014 et 2015 .....59
Tableau 13 : Comparaison des teneurs moyennes en benzène, toluène et xylène en 2015 et 2001/2002 ...60
Tableau 14 : Comparaison des données concernant les BTEX.....62

# ANNEXES

**Annexe A** : Concentrations en COV (µg/m³) de toutes les stations d'échantillonnage durant la campagne

T1 : 08/04/15 – 24/04/15
T2 : 22/04/15 – 11/05/15
T3 : 06/05/15 – 26/05/15
T4 : 20/05/15 – 05/06/15

| | Hexane | | | | ETBE | | | | Benzène | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 |
| Grans Témoin | 0,46 | 0,17 | 0,24 | 0,15 | 0,04 | 0,05 | ND | 0,02 | 0,95 | 0,46 | 0,49 | 0,49 |
| Miramas 1 | 0,57 | 0,21 | 0,24 | 0,14 | 0,09 | 0,04 | 0,05 | 0,02 | 1,10 | 0,43 | 0,49 | 0,45 |
| Miramas 2 | 0,43 | 0,24 | 0,33 | 0,15 | 0,04 | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,81 | 0,44 | 0,48 | 0,46 |
| Istres 1 | 0,82 | 0,34 | 0,35 | 0,17 | 0,18 | 0,11 | 0,07 | 0,02 | 1,01 | 0,58 | 0,52 | 0,53 |
| Istres 2 | 0,94 | 0,43 | 0,26 | 0,19 | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,04 | 0,83 | 0,59 | 0,55 | 0,53 |
| Fos 1 | 1,74 | 2,00 | 2,05 | 0,30 | 0,21 | 0,02 | 0,06 | 0,02 | 1,37 | 0,99 | 0,91 | 0,77 |
| Fos 2 | 2,57 | 3,16 | 2,66 | 0,92 | 0,38 | 0,12 | 0,06 | 0,10 | 1,38 | 1,28 | 0,87 | 0,68 |
| Fos 3 | 1,65 | 2,22 | 1,17 | 0,43 | 0,28 | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 1,29 | 0,94 | 0,59 | 0,56 |
| Fos 4 | 0,90 | 1,00 | 0,50 | 0,44 | 0,20 | 0,11 | 0,04 | 0,05 | 0,96 | 0,61 | 0,57 | 0,60 |
| SNPB | 4,26 | 3,31 | 1,57 | 0,98 | 0,58 | 0,03 | 0,28 | 0,21 | 2,06 | 1,72 | 1,12 | 1,48 |
| Lavéra | 2,13 | 1,13 | 1,27 | 0,30 | 0,26 | 0,03 | 0,10 | 0,06 | 1,30 | 1,60 | 1,61 | 0,63 |
| PSL 1 | 0,65 | 0,32 | 0,11 | 0,21 | 0,05 | 0,07 | 0,03 | 0,08 | 0,88 | 0,47 | 0,42 | 0,41 |
| PSL 2 | 0,63 | 0,13 | ND | 0,06 | 0,18 | 0,02 | ND | 0,02 | 0,96 | 0,35 | ND | 0,28 |
| Grans R1 | 0,42 | 0,14 | 0,22 | 0,16 | 0,12 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,86 | 0,42 | 0,51 | 0,43 |
| Grans R2 | 0,53 | 0,25 | 0,30 | 0,17 | 0,18 | 0,07 | 0,06 | 0,04 | 0,99 | 0,54 | 0,56 | 0,46 |
| Grans R3 | 0,39 | 0,16 | 0,14 | 0,16 | 0,07 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,84 | 0,43 | 0,37 | 0,46 |
| Carry | 0,51 | 0,31 | 0,43 | 0,14 | 0,16 | 0,02 | 0,06 | 0,06 | 0,90 | 0,53 | 0,47 | 0,43 |

| | Cycloexane | | | | Toluène | | | | Octane | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 |
| Grans Témoin | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 1,49 | 0,78 | 0,73 | 0,94 | 0,12 | 0,06 | 0,09 | 0,06 |
| Miramas 1 | 0,06 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 1,31 | 0,67 | 0,75 | 0,80 | 0,15 | 0,05 | 0,12 | 0,08 |
| Miramas 2 | 0,04 | 0,02 | ND | 0,02 | 1,33 | 0,75 | 0,69 | 0,80 | 0,14 | 0,06 | 0,10 | 0,07 |
| Istres 1 | 0,08 | 0,04 | 0,02 | 0,10 | 2,45 | 1,15 | 0,91 | 1,17 | 0,22 | 0,09 | 0,11 | 0,10 |
| Istres 2 | 0,09 | 0,05 | 0,02 | 0,12 | 2,08 | 1,17 | 1,09 | 1,21 | 0,19 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| Fos 1 | 0,13 | 0,17 | 0,13 | 0,04 | 2,39 | 1,47 | 1,34 | 0,89 | 0,33 | 0,43 | 0,37 | 0,12 |
| Fos 2 | 0,18 | 0,20 | 0,15 | 0,08 | 3,23 | 1,99 | 1,42 | 1,54 | 0,50 | 0,49 | 0,53 | 0,31 |
| Fos 3 | 0,14 | 0,14 | 0,06 | 0,05 | 2,72 | 1,48 | 1,02 | 1,13 | 0,40 | 0,36 | 0,27 | 0,16 |
| Fos 4 | 0,09 | 0,07 | 0,02 | 0,04 | 1,55 | 0,77 | 0,76 | 1,14 | 0,25 | 0,15 | 0,12 | 0,15 |
| SNPB | 0,25 | 0,24 | 0,10 | 0,10 | 8,55 | 4,09 | 3,33 | 4,51 | 0,83 | 0,83 | 0,43 | 0,28 |
| Lavéra | 0,14 | 0,10 | 0,10 | 0,03 | 2,29 | 1,69 | 1,84 | 1,09 | 0,48 | 0,40 | 0,51 | 0,21 |
| PSL 1 | 0,05 | 0,03 | ND | ND | 1,94 | 1,22 | 0,73 | 1,14 | 0,20 | 0,13 | 0,08 | 0,06 |
| PSL 2 | 0,05 | 0,01 | ND | ND | 2,09 | 0,44 | ND | 0,67 | 0,18 | 0,04 | ND | 0,02 |
| Grans R1 | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,05 | 1,32 | 0,66 | 0,65 | 0,95 | 0,12 | 0,05 | 0,07 | 0,07 |
| Grans R2 | 0,06 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 2,06 | 1,62 | 1,31 | 1,16 | 0,12 | 0,07 | 0,09 | 0,08 |
| Grans R3 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 1,27 | 0,67 | 0,46 | 0,83 | 0,12 | 0,04 | 0,04 | 0,06 |
| Carry | 0,06 | 0,03 | 0,06 | 0,03 | 1,58 | 0,93 | 1,10 | 1,54 | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,06 |
| | **Tétrachloroéthylène** | | | | **Ethylbenzène** | | | | **M-xylène** | | | |
| | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 |
| Grans Témoin | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,33 | 0,15 | 0,17 | 0,20 | 0,71 | 0,41 | 0,34 | 0,42 |
| Miramas 1 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,31 | 0,15 | 0,17 | 0,18 | 0,63 | 0,26 | 0,34 | 0,36 |
| Miramas 2 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,29 | 0,15 | 0,18 | 0,17 | 0,64 | 0,36 | 0,31 | 0,37 |
| Istres 1 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,49 | 0,23 | 0,21 | 0,25 | 1,29 | 0,64 | 0,42 | 0,59 |
| Istres 2 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,44 | 0,22 | 0,21 | 0,27 | 1,05 | 0,58 | 0,54 | 0,70 |
| Fos 1 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,49 | 0,33 | 0,29 | 0,17 | 1,22 | 0,93 | 0,71 | 0,35 |
| Fos 2 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,69 | 0,37 | 0,32 | 0,37 | 2,00 | 1,14 | 0,81 | 1,03 |
| Fos 3 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,55 | 0,27 | 0,23 | 0,25 | 1,50 | 0,84 | 0,55 | 0,62 |
| Fos 4 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,33 | 0,15 | 0,15 | 0,21 | 0,82 | 0,38 | 0,31 | 0,50 |
| SNPB | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 1,15 | 0,60 | 0,55 | 0,70 | 3,07 | 1,83 | 1,55 | 2,18 |
| Lavéra | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,48 | 0,31 | 0,45 | 0,21 | 1,17 | 0,73 | 1,09 | 0,60 |
| PSL 1 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,31 | 0,21 | 0,17 | 0,25 | 0,81 | 0,56 | 0,37 | 0,59 |
| PSL 2 | 0,01 | 0,01 | ND | 0,02 | 0,37 | 0,09 | ND | 0,14 | 1,05 | 0,18 | ND | 0,30 |
| Grans R1 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,29 | 0,13 | 0,15 | 0,18 | 0,62 | 0,29 | 0,25 | 0,41 |
| Grans R2 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,36 | 0,24 | 0,25 | 0,20 | 0,89 | 0,67 | 0,60 | 0,48 |
| Grans R3 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,29 | 0,12 | 0,09 | 0,16 | 0,61 | 0,27 | 0,17 | 0,34 |
| Carry | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,32 | 0,18 | 0,23 | 0,24 | 0,71 | 0,42 | 0,56 | 0,64 |

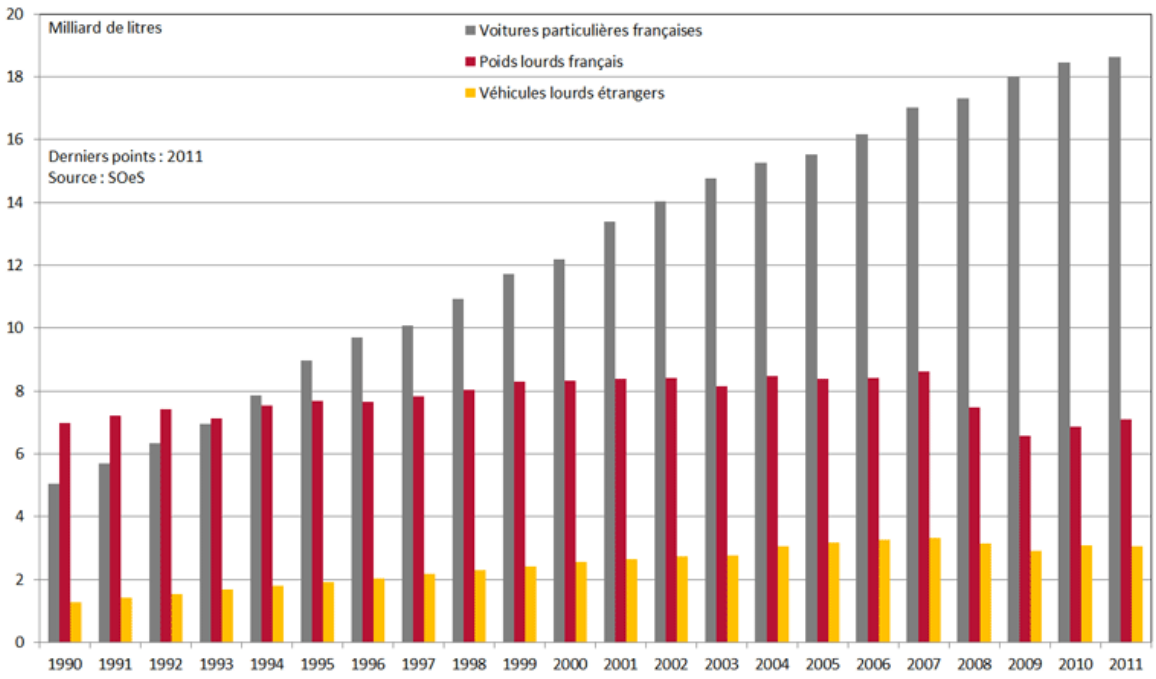
| | P-xylène | | | | O-xylène | | | | Styrène | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 |
| Grans Témoin | 0,26 | 0,15 | 0,14 | 0,15 | 0,35 | 0,19 | 0,18 | 0,21 | 0,12 | 0,07 | 0,07 | 0,03 |
| Miramas 1 | 0,23 | 0,17 | 0,13 | 0,15 | 0,31 | 0,15 | 0,19 | 0,18 | 0,10 | 0,04 | 0,07 | 0,03 |
| Miramas 2 | 0,22 | 0,13 | 0,13 | 0,11 | 0,33 | 0,18 | 0,19 | 0,18 | 0,10 | 0,05 | 0,08 | 0,03 |
| Istres 1 | 0,47 | 0,21 | 0,19 | 0,26 | 0,62 | 0,31 | 0,24 | 0,27 | 0,17 | 0,22 | 0,23 | 0,05 |
| Istres 2 | 0,36 | 0,20 | 0,21 | 0,26 | 0,45 | 0,29 | 0,26 | 0,29 | 0,11 | 0,10 | 0,12 | 0,05 |
| Fos 1 | 0,50 | 0,30 | 0,22 | 0,13 | 0,61 | 0,49 | 0,33 | 0,20 | 0,14 | 0,06 | 0,07 | 0,05 |
| Fos 2 | 0,78 | 0,36 | 0,29 | 0,33 | 0,94 | 0,59 | 0,41 | 0,48 | 0,14 | 0,08 | 0,09 | 0,05 |
| Fos 3 | 0,47 | 0,22 | 0,21 | 0,22 | 0,73 | 0,41 | 0,29 | 0,32 | 0,15 | 0,06 | 0,07 | 0,04 |
| Fos 4 | 0,26 | 0,14 | 0,13 | 0,20 | 0,39 | 0,20 | 0,17 | 0,26 | 0,10 | 0,04 | 0,08 | 0,04 |
| SNPB | 1,16 | 0,65 | 0,52 | 0,90 | 1,71 | 0,88 | 0,77 | 0,94 | 0,14 | 0,11 | 0,08 | 0,07 |
| Lavéra | 0,44 | 0,28 | 0,45 | 0,25 | 0,56 | 0,41 | 0,53 | 0,31 | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,04 |
| PSL 1 | 0,30 | 0,27 | 0,13 | 0,22 | 0,39 | 0,27 | 0,19 | 0,32 | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,05 |
| PSL 2 | 0,40 | 0,08 | ND | 0,11 | 0,53 | 0,10 | ND | 0,16 | 0,10 | 0,03 | ND | 0,03 |
| Grans R1 | 0,22 | 0,09 | 0,12 | 0,17 | 0,31 | 0,14 | 0,17 | 0,19 | 0,09 | 0,05 | 0,09 | 0,03 |
| Grans R2 | 0,37 | 0,29 | 0,20 | 0,17 | 0,45 | 0,31 | 0,28 | 0,24 | 0,10 | 0,07 | 0,07 | 0,04 |
| Grans R3 | 0,19 | 0,09 | 0,07 | 0,13 | 0,30 | 0,15 | 0,10 | 0,17 | 0,09 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| Carry | 0,33 | 0,17 | 0,20 | 0,28 | 0,37 | 0,22 | 0,27 | 0,32 | 0,08 | 0,07 | 0,06 | 0,06 |

| | Nonane | | | | 124trimethylbenzène | | | | Décane | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 | T=1 | T=2 | T=3 | T=4 |
| Grans Témoin | 0,16 | 0,06 | 0,12 | 0,08 | 0,17 | 0,10 | 0,09 | 0,08 | 0,81 | 0,13 | 0,27 | 0,07 |
| Miramas 1 | 0,20 | 0,06 | 0,12 | 0,11 | 0,19 | 0,07 | 0,12 | 0,08 | 0,69 | 0,04 | 0,23 | 0,20 |
| Miramas 2 | 0,16 | 0,07 | 0,11 | 0,08 | 0,19 | 0,07 | 0,11 | 0,07 | 0,86 | 0,04 | 0,18 | 0,11 |
| Istres 1 | 0,29 | 0,11 | 0,15 | 0,11 | 0,33 | 0,13 | 0,15 | 0,10 | 0,40 | 0,09 | 0,26 | 0,12 |
| Istres 2 | 0,28 | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,27 | 0,12 | 0,16 | 0,11 | 0,81 | 0,17 | 0,31 | 0,11 |
| Fos 1 | 0,36 | 0,34 | 0,29 | 0,13 | 0,31 | 0,20 | 0,19 | 0,07 | 0,28 | 0,20 | 0,24 | 0,12 |
| Fos 2 | 0,56 | 0,40 | 0,31 | 0,25 | 0,48 | 0,24 | 0,24 | 0,17 | 0,61 | 0,13 | 0,28 | 0,13 |
| Fos 3 | 0,41 | 0,27 | 0,26 | 0,14 | 0,40 | 0,19 | 0,17 | 0,12 | 0,59 | 0,24 | 0,36 | 0,13 |
| Fos 4 | 0,24 | 0,16 | 0,11 | 0,12 | 0,22 | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,41 | 0,04 | 0,17 | 0,07 |
| SNPB | 1,19 | 0,99 | 0,45 | 0,32 | 0,95 | 0,48 | 0,52 | 0,47 | 0,82 | 0,72 | 0,34 | 0,15 |
| Lavéra | 0,44 | 0,52 | 0,62 | 0,24 | 0,30 | 0,21 | 0,31 | 0,18 | 0,65 | 0,26 | 0,39 | 0,26 |
| PSL 1 | 0,22 | 0,15 | 0,09 | 0,08 | 0,23 | 0,14 | 0,13 | 0,15 | 0,81 | 0,21 | 0,25 | 0,45 |
| PSL 2 | 0,14 | 0,03 | ND | 0,04 | 0,30 | 0,06 | ND | 0,07 | 0,55 | 0,09 | ND | 0,08 |
| Grans R1 | 0,16 | 0,04 | 0,08 | 0,08 | 0,17 | 0,05 | 0,08 | 0,07 | 0,46 | 0,10 | 0,10 | 0,09 |
| Grans R2 | 0,15 | 0,04 | 0,10 | 0,11 | 0,25 | 0,13 | 0,17 | 0,08 | 0,55 | 0,07 | 0,16 | 0,09 |
| Grans R3 | 0,13 | 0,02 | 0,03 | 0,07 | 0,18 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,54 | 0,01 | 0,03 | 0,11 |
| Carry | 0,17 | 0,10 | 0,13 | 0,07 | 0,20 | 0,09 | 0,16 | 0,10 | 0,46 | 0,05 | 0,25 | 0,08 |

**Annexe B :** Matrice des corrélations de l'ensemble des COV échantillonnés.

| | hexane | ETBE | benzene | cyclohexane | toluene | octane | Tetrachloro-ethylene | Ethyl-benzene | m,xylene | p,xylene | o,xylene | styrene | nonane | 124trimethyl benzene | decane |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **hexane** | 1,000 | 0,607 | 0,797 | **0,939** | 0,729 | **0,950** | 0,142 | 0,761 | 0,776 | 0,716 | 0,799 | 0,302 | **0,873** | 0,777 | 0,427 |
| **ETBE** | 0,607 | 1,000 | 0,677 | 0,567 | **0,823** | 0,583 | 0,214 | **0,854** | **0,832** | **0,831** | **0,852** | 0,472 | 0,652 | **0,859** | 0,472 |
| **benzene** | 0,797 | 0,677 | 1,000 | **0,805** | **0,807** | **0,862** | 0,268 | **0,872** | **0,855** | **0,833** | **0,859** | 0,438 | **0,893** | **0,860** | 0,620 |
| **cyclohexane** | **0,939** | 0,567 | **0,805** | 1,000 | 0,723 | **0,918** | 0,253 | 0,777 | 0,795 | 0,737 | 0,797 | 0,263 | **0,856** | 0,748 | 0,407 |
| **toluene** | 0,729 | **0,823** | **0,807** | 0,723 | 1,000 | 0,750 | 0,418 | **0,962** | **0,959** | **0,955** | **0,976** | 0,373 | **0,850** | **0,962** | 0,531 |
| **octane** | **0,950** | 0,583 | **0,862** | **0,918** | 0,750 | 1,000 | 0,220 | 0,794 | **0,806** | 0,756 | **0,821** | 0,301 | **0,948** | **0,815** | 0,468 |
| **Tetrachloro-ethylene** | 0,142 | 0,214 | 0,268 | 0,253 | 0,418 | 0,220 | 1,000 | 0,375 | 0,401 | 0,415 | 0,381 | 0,153 | 0,304 | 0,301 | 0,076 |
| **Ethyl-benzene** | 0,761 | **0,854** | **0,872** | 0,777 | **0,962** | 0,794 | 0,375 | 1,000 | **0,986** | **0,974** | **0,986** | 0,461 | **0,863** | **0,974** | 0,613 |
| **m,xylene** | 0,776 | **0,832** | **0,855** | 0,795 | **0,959** | **0,806** | 0,401 | **0,986** | 1,000 | **0,983** | **0,990** | 0,424 | **0,856** | **0,965** | 0,544 |
| **p,xylene** | 0,716 | **0,831** | **0,833** | 0,737 | **0,955** | 0,756 | 0,415 | **0,974** | **0,983** | 1,000 | **0,973** | 0,410 | **0,827** | **0,948** | 0,515 |
| **o,xylene** | 0,799 | **0,852** | **0,859** | 0,797 | **0,976** | **0,821** | 0,381 | **0,986** | **0,990** | **0,973** | 1,000 | 0,428 | **0,881** | **0,978** | 0,547 |
| **styrene** | 0,302 | 0,472 | 0,438 | 0,263 | 0,373 | 0,301 | 0,153 | 0,461 | 0,424 | 0,410 | 0,428 | 1,000 | 0,364 | 0,469 | 0,507 |
| **nonane** | **0,873** | 0,652 | **0,893** | **0,856** | **0,850** | **0,948** | 0,304 | **0,863** | **0,856** | **0,827** | **0,881** | 0,364 | 1,000 | **0,883** | 0,541 |
| **X124trimethylbenzene** | 0,777 | **0,859** | **0,860** | 0,748 | **0,962** | **0,815** | 0,301 | **0,974** | **0,965** | **0,948** | **0,978** | 0,469 | **0,883** | 1,000 | 0,623 |
| **decane** | 0,427 | 0,472 | 0,620 | 0,407 | 0,531 | 0,468 | 0,076 | 0,613 | 0,544 | 0,515 | 0,547 | 0,507 | 0,541 | 0,623 | 1,000 |

**Annexe C :** Evolution de la consommation en gazole en France de 1990 à 2011 (Fédération Nationale des Transports Routiers)



**Annexe D :** Caractérisation des émissions de COV (%) en fonction de la norme à laquelle les véhicules sont soumis

| | DIESEL-EU3 | DIESEL-mixed |
|---|---|---|
| Ethane | 3.4±0.7 | 8.2±2.4 |
| Ethylène | 31.8±6.4 | 20.4±8.9 |
| Propane | 0.2±0.0 | 0.2±0.1 |
| Propène | 9.5±1.9 | 6.3±2.8 |
| Acétylène | 5.5±1.3 | 7.4±3.9 |
| Isobutane | 0.9±0.5 | 0.7±0.4 |
| n_Butane | 1.8±0.4 | 1.9±0.9 |
| Trans-2-Butène | 3.2±4.6 | 0.5±0.2 |
| 1-Butène | 0.6±0.1 | 0.8±0.3 |
| Isobutène | 2.5±0.5 | 0.2±0.2 |
| Cis-2-Butène | 0.4±0.1 | 0.3±0.2 |
| Propyne | 0.6±0.2 | 0.2±0.2 |
| Isopentane | 7.8±3.1 | 7.8±3.6 |
| 1,3-Butadiène | 3.8±2.3 | 0.9±0.4 |
| N-Pentane | 3.0±1.6 | 1.8±0.9 |
| Trans-2-Pentane | 0.2±0.1 | 0.2±0.1 |
| Cis-2-Pentane | 0.1±0.1 | 0.1±0.1 |
| Methylpentanes | 16.0±3.2 | 1.9±1.0 |
| Isoprène | 0.2±0.1 | 0.3±0.1 |
| n_Hexane | 0.3±0.1 | 0.4±0.2 |
| N-Heptane | 1.0±1.0 | 0.9±0.4 |
| Benzène | 1.5±0.9 | 8.7±3.5 |
| Toluène | 2.9±1.1 | 14.7±6.4 |
| Ethylbenzène | 0.5±0.2 | 2.3±1.0 |
| m/p-Xylène | 0.7±0.2 | 7.6±3.4 |
| O-Xylène | 0.3±0.1 | 2.9±1.3 |
| 1,3,5 Trimethylbenzène | 0.3±0.3 | 0.6±0.3 |
| 1,2,4- Trimétylbenzène | 0.9±0.9 | 1.9±0.8 |