



Rapport d'Étude

Campagne de Mesures Atmosphériques des Composés Organiques Volatils et des Particules – CAMESCOP –

2014



Julien Dron, Philippe Chamaret
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer
julien.dron@institut-ecocitoyen.fr
04 90 55 49 97

Ce rapport a été écrit grâce au concours de,

Nicolas Marchand et Brice Temime-Roussel,

Laboratoire Chimie Environnement
Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique
Aix-Marseille Université, 3 Place Victor Hugo
13331 Marseille Cedex 3

et Henri Wortham et Alexandre Sylvestre

Laboratoire Chimie Environnement
Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique
Aix-Marseille Université, 3 Place Victor Hugo
13331 Marseille Cedex 3

Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie la Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer

L'Institut Écociroyen tient à remercier les services des villes de Fos-sur-Mer et de Miramas pour la mise à disposition des sites de mesure, y faciliter l'accès, et y fournir gracieusement l'accès électrique.

Nous remercions également Sébastien Mathiot et l'Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) Airfobep -devenue AirPaca en 2012- pour nous avoir mis à disposition leurs données de surveillance et de météorologie.

L'Institut adresse également ses remerciements à Nicolas Marchand, Brice Temime-Roussel, et Sylvain Ravier de l'Université d'Aix-Marseille dans la préparation et la conduite de la campagne de mesure, et pour leur participation indispensable dans l'exploitation et l'interprétation des données de la plate-forme MASSALYA et autres instruments déployés à Fos/Carabins et Miramas.

Enfin, nous remercions Yves Noack du CEREGE pour son soutien dans l'interprétation des résultats de mesure des métaux à Miramas.

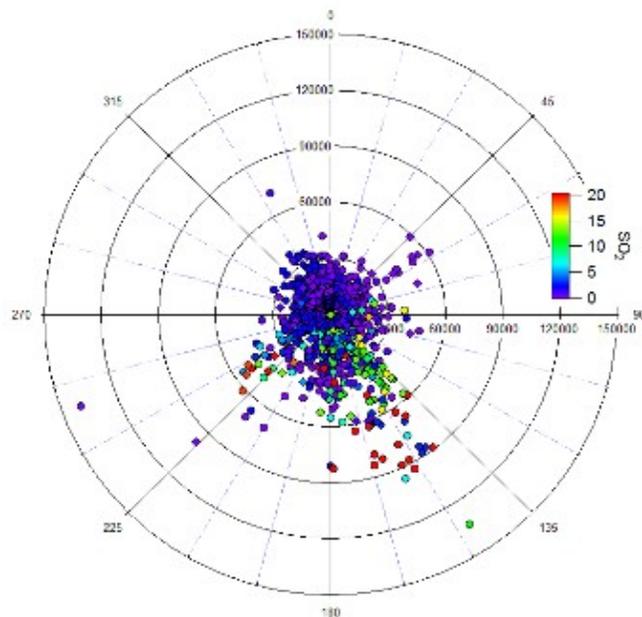
Dron J., Chamaret P. Campagne de mesures atmosphériques des composés organiques volatils et des particules - CAMESCOP. Rapport d'Étude, Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions (2014) 73 p.

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

Présentation de l'étude

La campagne de mesures atmosphériques CAMESCOP s'est attachée à caractériser l'air d'une zone résidentielle proche de la zone industrialo-portuaire (ZIP) de Fos-sur-Mer, à l'aide de moyens instrumentaux de pointe utilisés par la recherche scientifique. L'objectif a été d'obtenir une connaissance très fine et précise des aérosols présents afin d'orienter de futures études et moyens de surveillance en fonction des particularités locales, mais également d'avoir un premier aperçu de l'impact potentiel et des origines de ces aérosols. Le panel de matériel scientifique mise en œuvre est exceptionnelle, et comprend des analyseurs en ligne de la composition chimique des particules et des composés organiques volatils (COV), des compteurs granulométriques de particules, et des préleveurs sur filtres notamment. La grande majorité du matériel est réunie au sein de la station mobile MASSALYA de l'université Aix-Marseille, qui a été installée à proximité de la station AirPaca de Fos/Carabins, profitant ainsi des données de surveillance de l'AASQA. Une autre partie du matériel a été placée à Miramas (médiathèque), faisant un point de comparaison dans une zone urbaine comparable mais plus éloignée de la ZIP de Fos-sur-Mer.

La campagne de mesures a eu lieu pendant tout le mois de juin 2011. Si les émissions industrielles et des transports sont supposées constantes tout au long de l'année, le mois de juin est caractérisé par une absence des émissions résidentielles dues au chauffage et généralement une augmentation des émissions naturelles (notamment des COV par la végétation) qui restent toutefois très dépendantes de la température. Les conditions météorologiques jouent un rôle important dans la dispersion de l'ensemble des émissions, orientée suivant les directions de vent, les précipitations, ou les températures par exemple. Les conditions météorologiques rencontrées au cours de la campagne étaient peu favorable à l'apparition d'épisodes de pollutions durables comme en témoignent les mesures de surveillance d'AirPaca. Ces conditions ont en revanche permis d'individualiser des épisodes et de caractériser clairement les processus de formation des particules et leur évolution. Une première semaine pluvieuse a précédé une longue période de mistral. La deuxième quinzaine du mois a présenté plusieurs périodes de vent de sud et d'alternance



Rose des pollutions en nombre de PM1 à Fos/Carabins associée aux niveaux de SO₂.

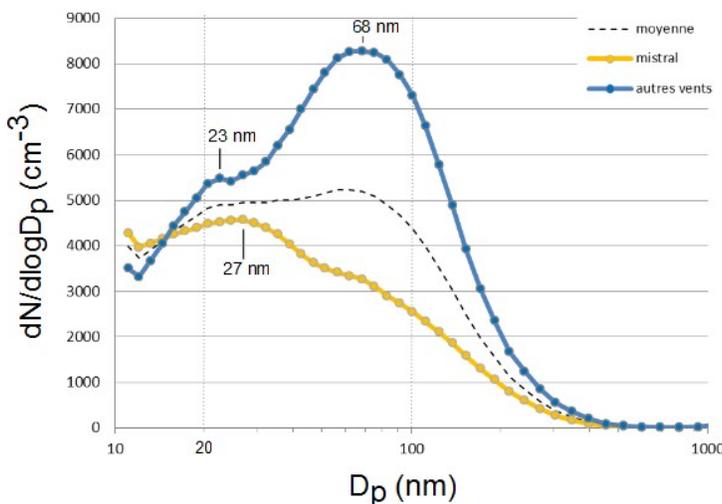
(voir Figure 9, page 23)

brise de mer / brise de terre courtes et entrecoupées de mistral. Le mois de juin 2011 est donc représentatif d'un mois exempt de pics de pollution important mais a quand même montré plusieurs situations distinctes et intéressantes pour l'étude de la qualité de l'air, mistral, vents de sud, période de pluie ou brises.

Nombre de particules

La réglementation impose aux AASQA de quantifier les particules en mesurant la masse de particules dans l'air. Ce mode de mesure conduit à une surreprésentation des grosses particules ($> 1 \mu\text{m}$) car elles pèsent plus lourd que les particules ultrafines ($< 0,1 \mu\text{m}$). Or de nombreuses études montrent que les particules fines (entre 10 et 500 nm) atteignent les bronches voire directement le système sanguin, les rendant d'autant plus dangereuses que les grosses. La mesure en nombre réalisée au cours de la présente étude consiste à compter une à une les particules en fonction de leur taille. Cette notion, à l'inverse de la masse de particules, tient principalement compte de ces particules ultrafines puisqu'elles sont toujours nettement les plus nombreuses. Ce mode de mesure des concentrations des particules offre ainsi une vision complémentaire particulièrement pertinente. Elle est d'autant plus appropriée dans la zone de Fos-sur-Mer que les foyers de combustion (industrie, trafic routier...) émettent principalement des particules ultrafines.

Au cours de l'étude, le nombre moyen de PM1 a atteint $12\ 000 \text{ particules.cm}^{-3}$, soit un niveau comparable à celui d'un fond urbain de grande ville (en moyenne entre $10\ 000$ et $25\ 000 \text{ particules.cm}^{-3}$). Ce niveau est conforme à ce qui pouvait être pressenti dans cette zone, notons toutefois que les conditions météo ont été favorables à la dispersion des particules lors de la période de l'étude. Le nombre moyen de PM1 est d'ailleurs nettement moins élevé pendant les épisodes de mistral ($9\ 700 \text{ particules.cm}^{-3}$) que lors des autres régimes de vent ($15\ 600 \text{ particules.cm}^{-3}$). Hors mistral, il apparaît des périodes très chargées en particules avec des pics qui dépassent $100\ 000 \text{ particules.cm}^{-3}$. Ces pics interviennent principalement par des vents d'un large secteur sud, et sont souvent associés aux élévations de



Distribution en taille des particules selon les conditions de vent.

(voir Figure 12, page 27)

concentration en SO_2 , indiquant une origine industrielle probable. En revanche, peu de corrélation a pu être constatée entre la mesure en masse des PM10 et le nombre de PM1. Ce la confirme que la détermination en masse des aérosols n'est pas une unité pertinente pour représenter l'importance de la contamination par les aérosols en site industriel. La mesure du nombre de particules apparaît donc comme un complément indispensable à une meilleure vision de la pollution par les particules dans une zone comme celle de Fos-sur-Mer particulièrement exposée aux émissions industrielles.

Taille des particules

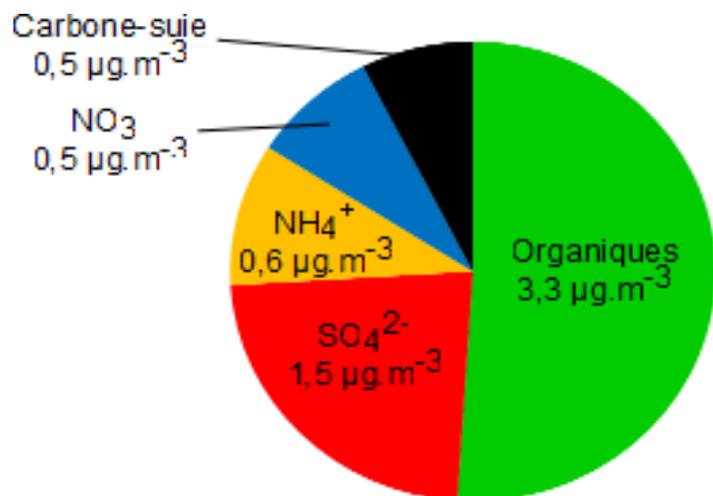
Comme évoqué précédemment, la taille des particules joue un rôle prépondérant dans leur dangerosité, notamment pour les plus fines qui peuvent passer directement dans le sang en franchissant les parois alvéolaires. Les mesures ont montré des proportions particulièrement fortes en particules ultrafines (0,01 à 0,1 μm) au cours du mois, qui atteignent 85 % du nombre total de PM1 (0,01 à 1 μm), soit un niveau généralement considéré comme fortement impacté par les activités humaines. Il faut noter que les particules ultrafines prennent une part plus importante par mistral (87 %) que par les autres régimes de vent (81 %) mais restent élevées dans les deux cas.

La campagne CAMESCOP a ainsi été témoin d'épisodes photochimiques caractéristiques avec augmentation progressive des particules ultrafines en fin de matinée. Au contraire, les périodes hors-mistral moins ensoleillées sont caractérisées par des augmentations brusques et très intenses de certaines catégories de tailles de particules. Ces épisodes attestent de l'arrivée soudaine de masses d'air très chargées en particules fines et sont généralement observés lors des changements de vents. Ces caractéristiques et l'orientation des vents en provenance du secteur sud semblent indiquer une origine industrielle de ces évènements.

Composition chimique des particules

Les particules sont composées de matière organique constituée de plusieurs milliers de molécules différentes, de carbone inorganique (carbone-suie), d'ions inorganiques (nitrates, sulfates, chlorures...) et de métaux. Cette composition est le reflet de leur origine, et de leur évolution dans l'atmosphère en fonction des conditions rencontrées (présence de COV, gaz, température, photochimie...). Même si le lien de cause à effet reste difficile à démontrer, il est très probable que la composition chimique des particules joue un rôle important sur leur toxicité et leur impact environnemental.

En moyenne, les PM1 rencontrées à Fos/Carabins en juin 2011 sont constituées à plus de 40 % de matière organique, et environ 20 % de sulfates. Les ammoniums, nitrates et carbone-suie représentent 8 à 10 % chacun, en supposant que les espèces qui ne sont pas considérées ici (métaux, chlorures, fluorures notamment) comptent pour 20 % de la masse des PM1. Ces proportions se rapprochent là encore des proportions rencontrées au sein d'une grande ville, avec toutefois une part importante de sulfates. Un caractère relativement acide notamment lors des périodes de



Composition chimique des PM1 à Fos/Carabins (hors métaux).
(voir Figure 15, page 33)

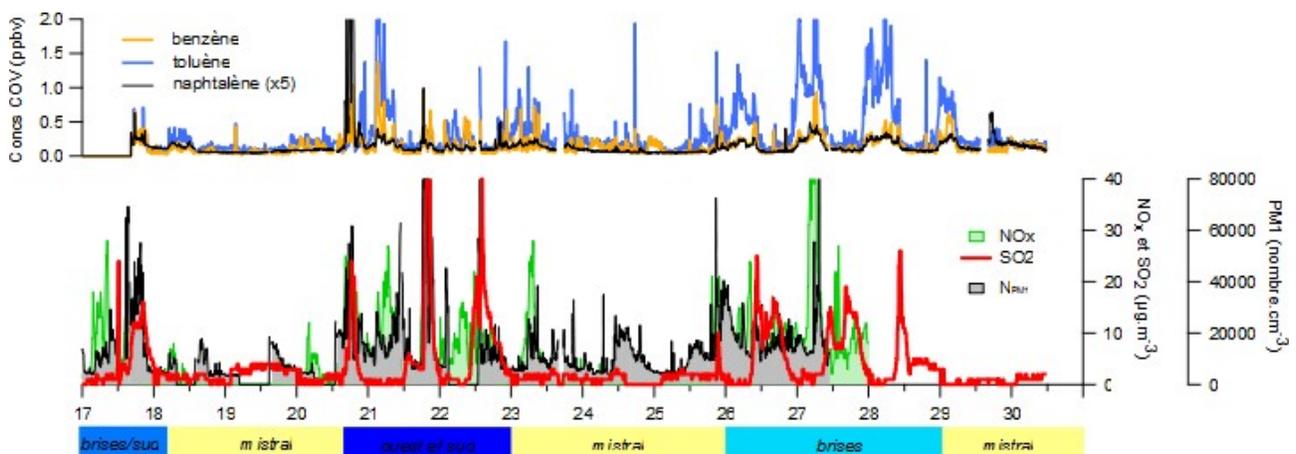
pics de particules hors-mistral a pu être observé. Certaines de ces périodes associent également des pics en HAP totaux ainsi qu'en carbone-suie, mais pas systématiquement. Cela montre la grande complexité de la composition chimique des particules, qui peut varier considérablement selon leurs sources et leur vieillissement dans l'atmosphère. Les particules observées par mistral montrent en revanche une composition plus constante avec une très forte proportion de matière organique, suggérant ainsi une formation de ces particules par photochimie, un processus qui engendre presque uniquement des molécules organiques.

Parallèlement, les teneurs en métaux mesurées à Miramas font état notamment d'augmentations en plomb et en vanadium (deux métaux caractéristiques des activités industrielles) les journées où des pics de particules sont observés à Fos/Carabins, soit les périodes hors-mistral. Il est donc probable que les épisodes de pollution en nombre de particules s'étendent jusqu'à Miramas.

COV hydrocarbures

Les composés organiques volatils (COV) sont caractérisés par la présence d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il existe des milliers de molécules qualifiées de COV (hydrocarbures légers, alcools, aldéhydes, terpènes...), qui par définition se volatilisent facilement et parmi lesquels seul le benzène est actuellement réglementé dans l'atmosphère extérieure.

Sur la deuxième quinzaine du mois, la concentration moyenne en benzène était de 0,15 ppb alors qu'AirPaca a mesuré sur l'année une concentration moyenne de 0,44 ppb, démontrant encore que la période d'étude était très favorable à la dilution des contaminants atmosphériques. Malgré tout, les épisodes météorologiques sans mistral de la deuxième quinzaine de juin 2011 ont été témoins d'augmentations significatives des niveaux en hydrocarbures. Ils sont parfois associés à des pics en SO₂, et en nombre de particules (ex : période de vent de sud d'environ 48 h du 20 au 23 juin). Au contraire, l'épisode de brises du 25 au 28 juin qui présentait des pics de SO₂ en journée seulement par brise de mer ne montre des niveaux élevés en hydrocarbures que la nuit par brise de terre. Lors de cette période, le nombre de



Concentrations en COV de type hydrocarbures (benzène, toluène, naphthalène) comparées aux teneurs en nombre de PM1, en SO₂ et en NO_x.

(voir Figure 19, page 43)

PM1 reste élevé de jour comme de nuit. Cela illustre à nouveau la complexité et la diversité des phénomènes à Fos/Carabins, l'hypothèse la plus plausible étant que des sources différentes impactent le site selon l'orientation de la brise. Cependant, quelque soit le régime de brise, le site reste constamment exposé aux émissions locales.

COV et photochimie

Les COV présentent des réactivités variables selon leur nature, certains ayant une durée de vie très courte (quelques minutes), d'autres pouvant persister plusieurs siècles dans l'atmosphère. Les COV réagissent entre eux et avec les gaz de l'atmosphère (ozone, NOx, SO₂, radicaux libres) pour finalement former des particules très fines et des gaz (ozone). Ces réactions chimiques, qui sont favorisées et accélérées par l'action des rayons solaires et par des températures élevées, sont généralement assimilées à la photochimie. D'autre part, les COV peuvent également réagir avec les composés à la surface des particules déjà présentes dans l'air et éventuellement s'adsorber sur ces particules.

Lors de la campagne CAMESCOP de juin 2011, les conditions estivales ont pu être propices à l'apparition de ces phénomènes. Cela a été particulièrement le cas lors des périodes de mistral, comme a pu le montrer la granulométrie des PM1. On retrouve alors des évolutions classiques de l'isoprène (COV naturel majeur, mais pouvant aussi être émis par l'industrie pétrochimique par exemple) et de ses produits d'oxydation atmosphérique qui suivent les courbes de température et d'ozone. Leurs variations deviennent plus complexes hors-mistral, et la photochimie qui pourrait alors se mettre en place n'est plus le processus majoritaire ou du moins ne suit pas les schémas classiques. Les mêmes observations peuvent être constatées pour le formaldéhyde, un COV qui est également issu en grande partie des processus photochimiques.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I- CONDITIONS DE L'ETUDE	5
1. Localisation des sites de mesure	5
2. Moyens instrumentaux mobilisés	5
<i>a) Mesure en ligne des particules</i>	7
<i>b) Mesure en ligne des COV</i>	7
<i>c) Prélèvements d'air</i>	9
3. Conditions météorologiques	9
<i>a) Description générale</i>	9
<i>b) Régimes de vent</i>	11
4. Données de surveillance	15
<i>a) Dioxyde de soufre</i>	15
<i>b) Particules</i>	16
<i>c) Ozone, oxydes d'azote et autres paramètres</i>	17
II- NOMBRE ET TAILLE DES PARTICULES	19
1. Nombre de particules	19
<i>a) Particules submicroniques (PM1)</i>	20
<i>b) Particules grossières</i>	22
2. Variations journalières du nombre de PM1	24
3. Granulométrie des PM1	28
III- COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES	31
1. Généralités	31
2. Carbone suie	32
3. Composition chimique des PM1 à Fos/Carabins	33
<i>a) Teneurs moyennes et acidité</i>	34
<i>b) Caractéristiques chimiques des PM1 et conditions météo</i>	35
4. Métaux à Miramas	38
IV- COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)	41
1. Hydrocarbures	42
<i>a) Composés aromatiques</i>	42
<i>b) Alcane et alcènes</i>	45
2. Photochimie et COV	46
<i>a) Isoprène et terpènes</i>	46
<i>b) Principaux COV secondaires</i>	48

3. Comparaison avec les prélèvements à Miramas	49
<i>a) Hydrocarbures</i>	49
<i>b) Autres COV</i>	51
CONCLUSIONS	53
REFERENCES	55
INDEX DES FIGURES	61
INDEX DES TABLEAUX	63
ANNEXES	65

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. Situé à l'ouest de l'étang, le territoire du SAN Ouest-Provence abrite 100 000 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, et comporte à la fois de nombreuses industries (raffinerie, sidérurgie, chimie, incinérateurs d'ordures, 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 3^{ème} 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, des estimations montrent que 8 978 t.an⁻¹ de PM_{2,5} seraient émises par les industries de la zone de Fos en 2011, alors que le trafic maritime compterait pour 230 t.an⁻¹ et le trafic routier pour seulement 15 t.an⁻¹ [SPPPI, 2008]. Les estimations de cette ERS/Z indiquent également que les industries émettraient sur ce territoire une très large majorité des oxydes d'azote (NO_x : 10 700 t.an⁻¹) et du dioxyde de soufre (SO₂ : 12 300 t.an⁻¹), ainsi qu'une grande quantité de COV (3 000 t.an⁻¹) [SPPPI, 2008].

Par ailleurs, la qualité de l'air mesurée sur le territoire du SAN Ouest-Provence fait tous les ans l'objet de nombreux dépassements des seuils réglementaires, notamment en PM₁₀ et en ozone. L'étude AIGRETTE avait par ailleurs montré des niveaux particulièrement élevés en PM_{2,5} sur l'ensemble du territoire [Saffre et Sabastia, 2009]. En 2010 comme en 2011, l'objectif de qualité pour les PM₁₀ (30 µg.m⁻³.an⁻¹) a été dépassé sur l'ensemble des stations de l'association de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) AirPaca-Martigues traduisant une forte pollution de fond en particules [Pakulic, 2010 ; Pakulic, 2011a]. En 2011, les stations les plus proches de la ZIP de Fos (Fos/Carabins et Port-Saint-Louis) ont enregistré respectivement 36 et 45 dépassements de la valeur limite journalière en PM₁₀ pour la protection de la santé (50 µg.m⁻³ en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 fois par an), traduisant cette fois de fréquents pics de pollution. En 2008, l'étude AIGRETTE avait également montré des valeurs élevées en PM₁₀, et a de plus indiqué des valeurs élevées en PM_{2,5}, hiver comme été à Fos Saint-Gervais, Port-Saint-Louis et à Cornillon-Confoux [Saffre et Sabastia, 2009]. L'année 2011 a été témoin d'une pollution importante en l'ozone avec notamment 90 jours de dépassements de l'objectif de qualité et 17 jours de dépassement du seuil d'information [Pakulic, 2011a].

La fréquence de ces dépassements entraîne une forte préoccupation de la population et de l'ensemble des acteurs locaux par rapport aux conséquences sur la

santé des populations et sur l'environnement. Depuis plus de 20 ans, de nombreuses études font part de relations entre exposition aux particules et surmortalité [Dockery et al., 1993 ; Samet et al., 2000 ; Ballester et al., 2008], diverses pathologies notamment pulmonaires et cardiovasculaires [Pope et al., 2002 ; Larrieu et al., 2009 ; USEPA, 2011] ou encore diabète [Pearson et al., 2010], et implication dans les maladies allergiques [Tsicopoulos et al., 2007]. D'après l'une de ces études [CE, 2005 ; Aphekom, 2011], une exposition aux PM_{2,5} supérieure à 10 µg.m⁻³.an⁻¹ entraînerait une baisse de l'espérance de vie et serait responsable d'environ 350 000 décès prématurés par an en Europe. Le même type d'études fait état de relations entre diverses atteintes à la santé et l'exposition aux polluants gazeux notamment l'ozone, le SO₂ et les NO_x [Sunyer et al., 2003 ; CE, 2005 ; Larrieu et al., 2009 ; Pascal et al., 2013] ou encore les COV [Grange et al., 2007]. Cependant, les liens de cause à effet restent difficiles à établir tant les sources d'exposition et leurs conséquences sont nombreuses et variées. Ainsi, une étude conduite par l'Institut de veille sanitaire (InVS) de 2004 à 2007 sur le secteur de l'Étang de Berre a mis en évidence un excès de risque d'hospitalisation pour infarctus du myocarde dans les communes les plus exposées au SO₂ [Pascal et al., 2012]. Aucune autre corrélation entre pollution atmosphérique et atteintes à la santé n'est pas évoquée. Toutefois, l'étude souligne que les données de l'ORS-Paca [SirséPaca, 2012] montrent sur le territoire de proximité de Martigues (Port-Saint-Louis, Fos-sur-Mer, Port-de-Bouc, Martigues, Chateauneuf-les-Martigues, Saint-Mitre-les-Remparts, Istres) une surmortalité par cancers (notamment de la plèvre) sur la période 2000-2004, et un excès d'hospitalisations toutes causes confondues ainsi que pour causes cardiovasculaires et respiratoires sur la période 2004-2005. L'actualisation de ces données montre un retour à la moyenne régionale pour la mortalité par cancers sur la période 2004-2008 à l'ouest de l'étang de Berre. En revanche, on relève toujours les plus forts taux de mortalité par cancer de la plèvre et par cardiopathie ischémique de la région, ainsi qu'un des plus forts taux de mortalité par cancer du poumon, ou encore la plus forte prévalence pharmacologique pour le diabète [SirséPaca, 2012].

Il demeure de nombreuses incertitudes quant aux mécanismes qui lient l'exposition à l'atteinte sanitaire, en particulier dans les régions industrielles. Celles-ci sont en partie liées à un manque de connaissance de la nature physico-chimique des particules et des COV ou de la nature de l'exposition (intensités, durées). Le cas des particules est caractéristique de ce manque de connaissance. Si les liens entre exposition aux PM_{2,5} et santé sont maintenant très bien documentés, la contribution des particules ultrafines (<100 nm) ou de la composition chimique des particules reste difficile à établir. Ces paramètres ont certainement une incidence prépondérante vis-à-vis de la toxicité des particules [Peters et al., 1997 ; Billet et al., 2009; Kelly, 2013], mais les moyens de mesures permettant de décrire la granulométrie ou la composition chimique des particules dans l'atmosphère sont encore trop rarement mis en œuvre sur des durées importantes pour montrer des relations de causalité.

Pour répondre aux préoccupations des différents acteurs locaux et améliorer la connaissance de la pollution de l'air par les particules et les COV sur la région de Fos, l'Institut Écocitoyen a mis en place avec le concours de l'Université Aix-Marseille une campagne intensive de mesures atmosphériques de 1 mois en juin 2011. Le principal objectif de cette campagne (CAMESCOP) était de fournir un inventaire détaillé des caractéristiques physico-chimiques des particules et des COV en zone résidentielle à proximité de la ZIP de Fos. La campagne a fait appel à des moyens techniques de pointe, avec notamment la plateforme mobile instrumentée MASSALYA, ainsi que d'autres moyens de prélèvement et de mesure installés à Fos et à Miramas. Ces moyens qui permettent le suivi en continu de nombreux paramètres (nombre, taille, composition chimique des particules, mesure des COV) ont été opérationnels pendant 1 mois afin d'enregistrer des événements météorologiques variés. Cette connaissance globale de la nature des COV et des particules sur le territoire est une première étape indispensable à l'identification des principales problématiques liées à la pollution de l'air dans la zone de Fos.

I- CONDITIONS DE L'ÉTUDE

1. Localisation des sites de mesure

La majeure partie du matériel de mesures atmosphériques a été installée pendant le mois de juin 2011 au sein de la zone résidentielle de Fos/Carabins, à proximité immédiate d'une station AirPaca (mesure des paramètres PM_{10} , SO_2 , O_3 , benzène, HAP). Le site situé au voisinage direct de la ZIP est localisé au sein d'une zone d'habitation relativement dense de la ville de Fos principalement composée de maisons individuelles. Simultanément à la campagne de l'Institut et sur le même site, AirPaca a réalisé des mesures complémentaires (NO_x , COV) à leur dispositif de routine dans l'objectif d'étudier le fonctionnement en mode dégradé de la cokerie ArcelorMittal [Pakulic, 2011b].

Le site de Fos/Carabins est bordé par deux axes routiers majeurs (distants d'au moins 700 m du site), les routes nationales N569 au nord et N568 à l'ouest et au sud, caractérisés par un trafic poids-lourd particulièrement dense (Figure 1). À l'est, le quartier des Carabins jouxte un autre quartier résidentiel (Le Mazet) et le centre-ville au sud-est. Le quartier des Carabins est particulièrement proche des dépôts pétroliers DPC et SPSE ainsi que de la raffinerie Esso et du site sidérurgique ArcelorMittal (Figure 1). Le reste de la ZIP s'étend au sud-ouest, et les autres centres industriels de la région sont localisés à l'est et au sud-est (Berre, La Mède, Lavéra) comme les principaux centres urbains (Martigues, Marseilles, Marignane). Dans les autres directions et au-delà de la ZIP, le site de Fos/Carabins est relativement isolé des sources d'émissions anthropiques par la présence de la plaine de Crau (nord), du parc naturel régional de Camargue (ouest) et de la Méditerranée (sud).

Le dispositif est complété par un site urbain de référence où ont été installés plusieurs appareils de prélèvement et de mesure, afin de pouvoir comparer les données collectées à Fos/Carabins. Ce site est localisé au centre-ville de Miramas (toit de la médiathèque, à 15 km au nord-est de Fos), là encore à proximité d'une station de surveillance AirPaca mesurant les paramètres PM_{10} et SO_2 (Figure 1).

Ce site, localisé en centre-ville d'une agglomération de 25 000 habitants avec un trafic routier relativement important, offre la possibilité de mesurer un bruit de fond régional dans des conditions comparables au site de Fos/Carabins à Fos (15 000 habitants) en termes d'influence urbaine, mais en étant plus éloigné de la ZIP de Fos ou de la zone de Lavéra.

2. Moyens instrumentaux mobilisés

Les appareils mis en place lors de cette campagne permettent de caractériser l'air de manière particulièrement précise et complète. Ces différents systèmes comprenant des appareils de mesure en continu et des préleveurs de particules et de COV sont décrits ci-dessous et l'ensemble du dispositif est résumé dans le Tableau 1. Précisons que l'ensemble des données météo, de mesures et de prélèvement atmosphériques, sont toutes exprimées en heures locales.

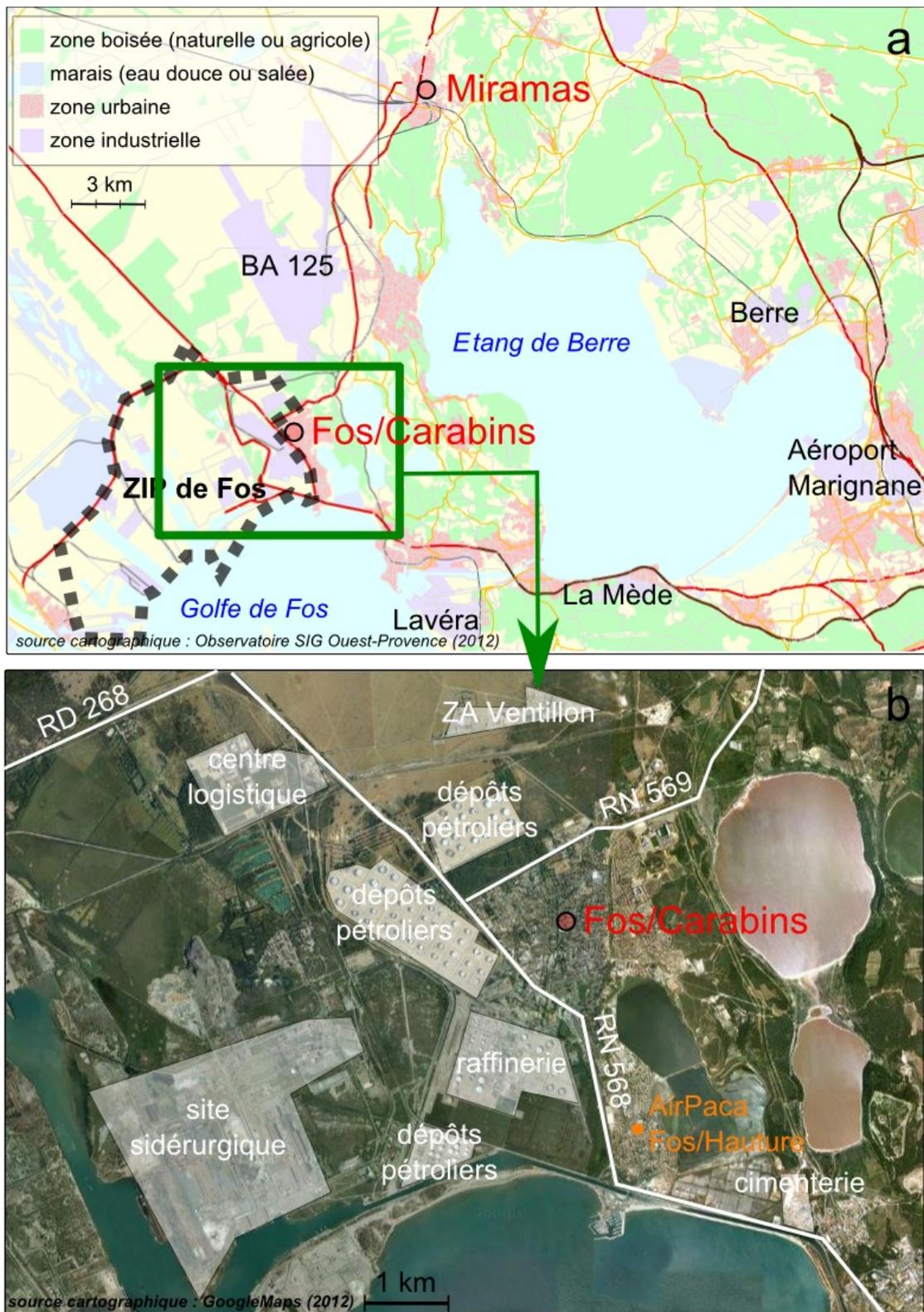


Figure 1. Cartes géographiques précisant a) la situation géographique générale de la campagne CAMESCOP, et b) la localisation du site principal à Fos/Carabins à proximité de la zone industrio-portuaire de Fos-sur-Mer.

a) Mesure en ligne des particules

Plusieurs systèmes de mesures en continu des particules ont été mis en place lors de la campagne CAMESCOP. La plupart d'entre eux équipent la plateforme MASSALYA (Figure 2a). Ces instruments, dits « en ligne », réalisent à la fois le prélèvement et l'analyse des particules à des pas de temps courts (de l'ordre de quelques minutes).

- Granulométrie 0,3 μm - 20 μm (OPC). Ces compteurs optiques de particules placés à Fos/Carabins et à Miramas permettent de compter le nombre de particules selon 15 classes de tailles allant de 0,3 à 20 μm de diamètre.
- Granulométrie 0,01 μm - 1 μm (SMPS). Comme les compteurs optiques, ce type d'appareil permet de déterminer la granulométrie des particules, mais pour des particules ultrafines. Intégré à MASSALYA sur le site de Fos/Carabins, il mesure le nombre de particules selon 44 classes de tailles allant de 0,01 μm à 1 μm .
- Mesure du carbone élémentaire (carbone-suie) dans les particules (MAAP). Cet appareil placé à Fos/Carabins dans la plateforme MASSALYA mesure certaines propriétés optiques des particules pour en déduire la teneur en carbone élémentaire des particules. Le carbone-suie est principalement issu des processus de combustion, en particulier des combustibles fossiles, et donc généralement produit par les activités humaines (transports, industrie, chauffage, combustion de bois...).
- Fractions chimiques majeures des particules (AMS). Le spectromètre de masse aérosol (AMS) installé dans le camion laboratoire MASSALYA à Fos/Carabins mesure les grandes classes chimiques de l'aérosol en fonction de la taille des particules. Il permet ainsi de déterminer différents paramètres tels que l'acidité de l'aérosol ou certaines grandes catégories d'aérosols (primaire, secondaire) et éventuellement de sources (transports, combustion de bois, naturel).

b) Mesure en ligne des COV (composés organiques volatils)

Les COV ont été mesurés en ligne sur le site de Fos/Carabin avec un Spectromètre de Masse à Transfert de Proton (PTR-MS) de la plateforme MASSALYA. Il permet d'identifier et de quantifier une cinquantaine de COV simultanément et en continu. L'analyseur, de type « temps de vol », offre une résolution très élevée qui permet de s'affranchir des interférences entre COV. Des problèmes techniques rencontrés sur cet équipement en début de campagne ont reporté le début des mesures au 17 juin, couvrant toutefois les principaux épisodes de pollution intervenus en fin de mois.

Tableau 1. Mesures réalisées lors de la campagne CAMESCOP.

mesure	Fos/Carabins	Miramas	fréquence
Particules <i>granulométrie</i>	Granulométrie 0,3 µm - 20 µm	Granulométrie 0,3 µm - 20 µm	1 min
	Granulométrie 0,01 µm - 1 µm		7 min
Particules <i>chimie</i>	Classes chimiques en fonction de la granulométrie (0,02 µm - 1,2 µm)		1 min
	Carbone élémentaire		2 min
	Organiques et métaux (filtres)	Métaux (filtres)	24 h
COV	Analyses en ligne (PTR-MS)		5 min
		Analyses hors ligne (canisters)	8 h
AirPaca <i>surveillance</i>	PM ₁₀ , SO ₂ , O ₃ HAP, benzène, As, Cd, Ni, Pb	PM ₁₀ , SO ₂	15 min ponctuels
AirPaca <i>étude cokerie</i>	NO _x , COV, benzène, HAP		ponctuels

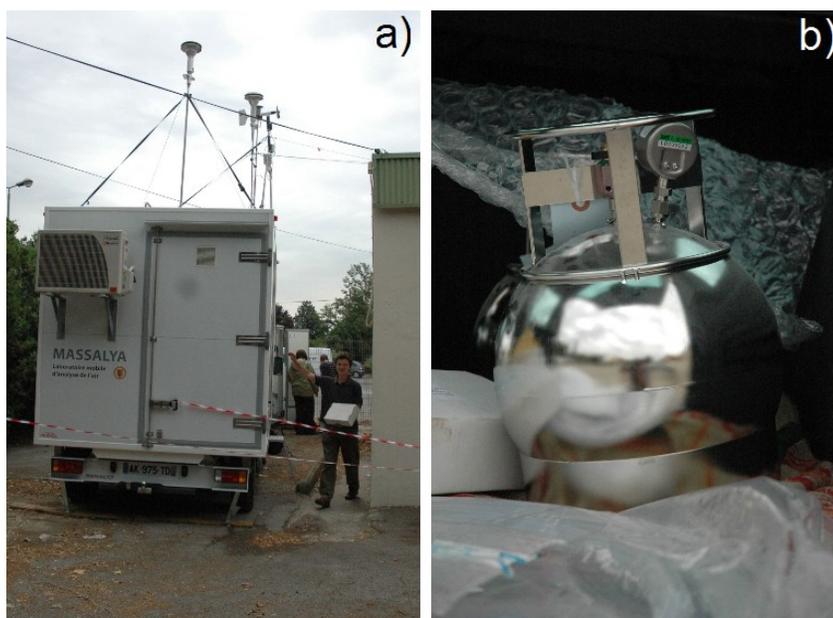


Figure 2. Photographies a) de la plateforme mobile MASSALYA de l'Université Aix-Marseille installée à Fos/Carabins pendant la campagne CAMESCOP, et b) d'un canister utilisé pour les prélèvements de composés organiques volatils à Miramas.

c) Prélèvements d'air (filtres, canisters)

En plus de ces nombreuses mesures en ligne, des prélèvements d'air ont été réalisés à Fos et à Miramas afin de compléter les données obtenues. Ces méthodes dites hors ligne consistent à prélever les particules ou les COV sur le site d'étude, et d'analyser ces prélèvements en laboratoire.

- Métaux dans les particules. Un appareil de prélèvement Partisol a été placé sur le toit de la médiathèque de Miramas afin de collecter les $PM_{2,5}$ sur filtres à un débit d'environ $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et sur un pas de temps de 12 heures. Les quantités collectées se sont avérées trop faibles pour permettre une bonne détection des métaux étudiés, les filtres ont donc été réunis deux par deux et le pas de temps a ainsi été ramené à 24 heures pour faciliter les mesures. Les analyses de 14 métaux ont été effectuées par ICP-AES au CEREGE sur chacun des filtres. En plus des différents équipements prévus pour la campagne CAMESCOP, le site de Fos/Carabins a pu bénéficier de la présence d'un préleveur de particules par impaction du laboratoire de chimie atmosphérique de l'Institut Paul Scherrer (PSI-LAC) en Suisse.
- Composés organiques présents dans les particules. Des prélèvements de $PM_{2,5}$ ont été réalisés à l'aide d'un préleveur à grand volume ($30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) sur le site de Fos/Carabins afin d'effectuer des analyses des composés organiques dans les particules. Les prélèvements ont été réalisés sur des pas de temps de 24 h.
- Composés organiques volatils. Afin de pouvoir comparer les mesures en continu réalisées à Fos sur les COV, un dispositif de prélèvement des COV par canister a été placé dans la station d'AirPaca de Miramas à proximité de la médiathèque. Ce dispositif consiste en des bonbonnes métalliques placées sous vide (Figure 2b). L'ouverture d'un robinet permet le prélèvement de l'air par simple aspiration due à la différence de pression entre l'extérieur à pression atmosphérique et l'intérieur du canister préalablement placé sous vide. Un dispositif de fuite contrôlé permet de remplir les 6 litres du canister en 2 heures.

3. Conditions météorologiques

a) Description générale

La météorologie est primordiale lors des études de terrain de la pollution atmosphériques. Les conditions de vent, de température ou encore la pluviométrie ont un impact particulièrement important sur la dispersion des émissions, quelles que soient leurs sources anthropique ou naturelle, leur intensité, leur nature (...).

La Figure 3 montre les relevés de pluviométrie et de températures (minimas et maxima journaliers) effectués par Météo-France à la station d'Istres. La moyenne mensuelle des températures ($16,1 \text{ }^\circ\text{C}$) est proche de la normale 1971-2000

(15,2 °C), toutefois on peut remarquer que la première quinzaine a vu des températures légèrement plus basses alors que la deuxième quinzaine de juin 2011 a enregistré des températures supérieures à la normale. La température moyenne mesurée par le capteur de la station MASSALYA indique une moyenne nettement plus élevée de 21,1 °C qui peut s'expliquer notamment par la situation géographique et l'emplacement protégé du site et du capteur plus proche du sol et au sein de la ville de Fos comparé à la station Météo-France d'Istres située en plaine de Crau (Base aérienne BA-125) et dans des conditions de mesures météo normalisées à au moins 10 m du sol [Boisot, 2012].

La première semaine a également été marquée par de fortes précipitations (101 mm cumulés en 5 jours), rendant les conditions très défavorables à la formation d'épisodes de pollution sur la zone d'étude [Météo-France, 2011].

D'autre part, l'ensoleillement mesuré à Marignane (315 h) montre un niveau équivalent à la normale (316 h), avec un faible ensoleillement notamment la première semaine jusqu'au 5 juin et les 17 et 18 juin [Météo-France, 2011].

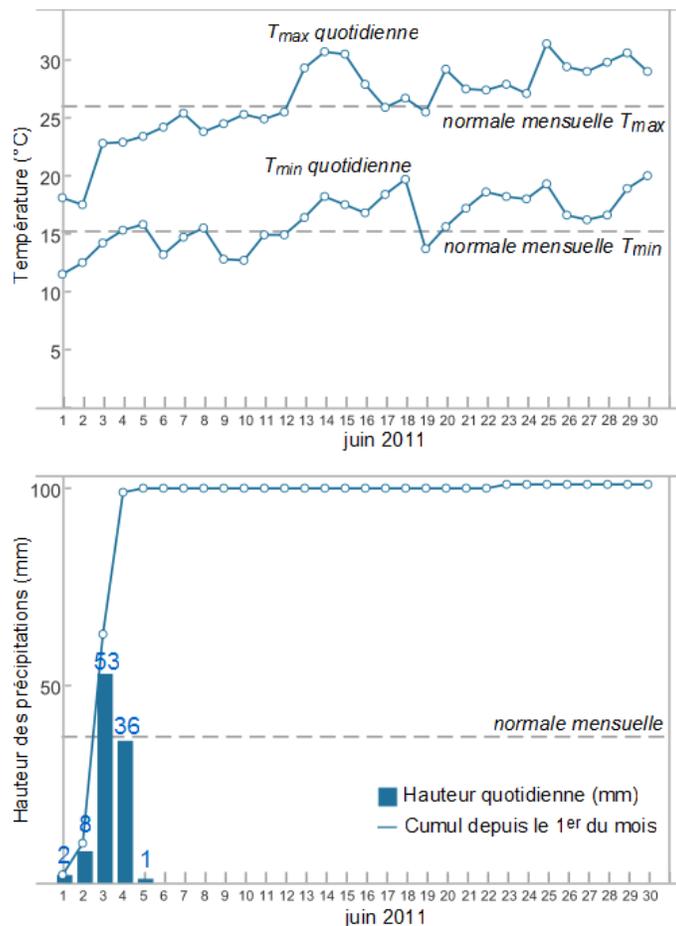


Figure 3. Conditions météorologiques a) de température (mini et maxi quotidiens) et b) de pluviométrie (cumuls quotidiens) enregistrées par la station Météo-France d'Istres [Météo-France, 2011].

b) Régimes de vent

La direction du vent permet d'estimer approximativement l'origine géographique des particules et des gaz au moment du prélèvement, et les conditions de leur dispersion dans l'atmosphère. Il faut toutefois noter que les trajectoires suivies par les aérosols atmosphériques peuvent s'avérer relativement complexes et ne pas suivre une ligne droite, même à l'échelle locale. Par ailleurs, les aérosols peuvent parcourir des distances importantes. Ainsi, des origines plus lointaines que le pourtour de l'Étang de Berre et du Golfe de Fos ne peuvent être exclues.

Les relevés de plusieurs stations météorologiques ont été pris en compte pour caractériser les régimes des vents lors de la campagne de prélèvement (Figure 4).

- La plateforme MASSALYA est équipée d'une girouette-anémomètre qui a permis d'établir la rose des vents au point de prélèvement, cependant les vitesses de vent enregistrées témoignent d'un problème d'acquisition ou d'un

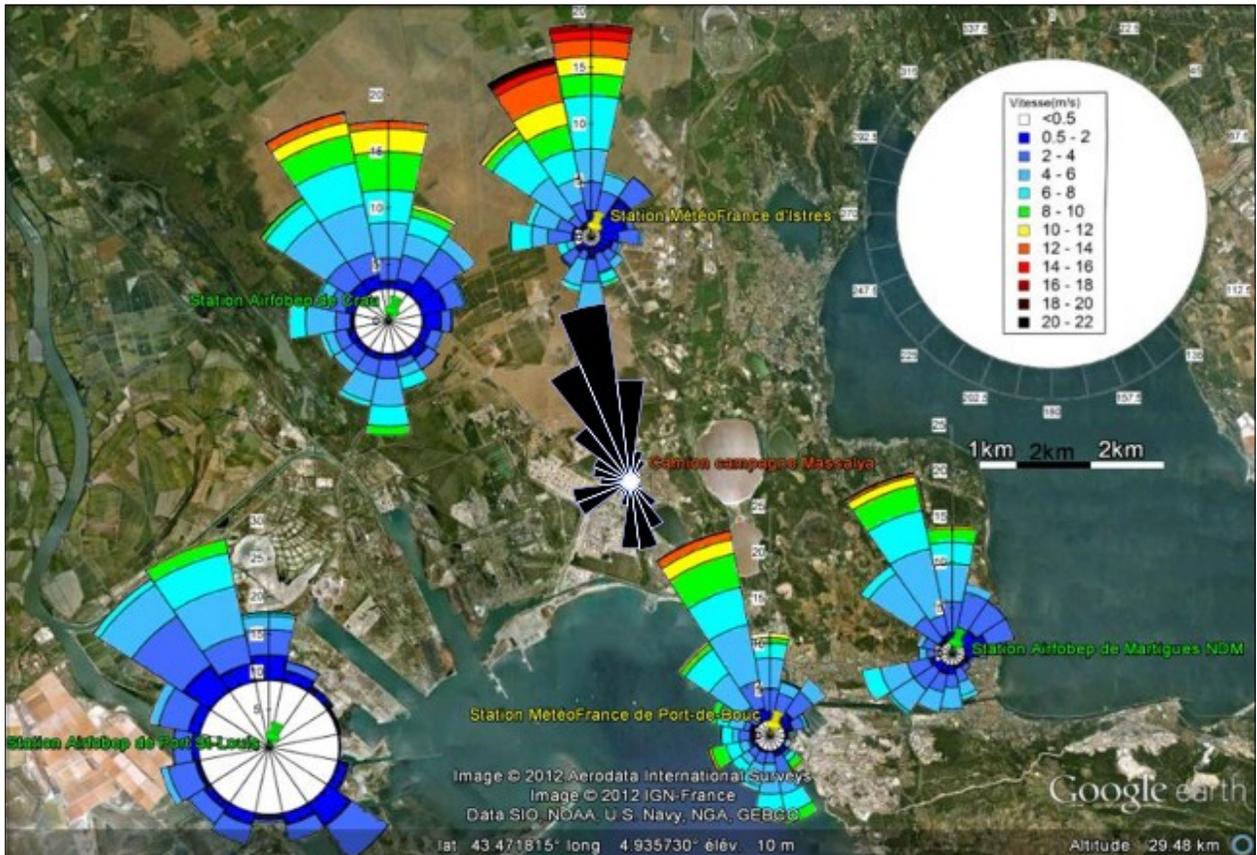


Figure 4. Roses des vents enregistrées en juin 2011 pour les différentes stations météo autour du site de Fos/Carabins [Boisot, 2012], et en noir la rose des vents mesurée par la plateforme MASSALYA à Fos/Carabins (uniquement directions).

Les pétales indiquent la direction d'origine des vents (découpées par tranches de 22,5°), de longueur proportionnelle à la durée observée dans chacune de ces directions. Les couleurs indiquent la vitesse du vent, découpées proportionnellement à la durée pour chaque classe de vitesse. Enfin, les parties blanches correspondent aux vents nuls (vitesse < 0,5 m.s⁻¹, et donc sans direction).

impact du bâti environnant et seules les directions de vent ont été validées (pas de temps 5 minutes).

- Autour de Fos/Carabins, le réseau AirPaca dispose de stations météorologiques en Crau (Retour des Aires), à Port-Saint-Louis-du-Rhône, ainsi qu'à Martigues (Notre-Dame-des-Marins), avec des enregistrements en pas de temps quart-horaires. La station de Crau est généralement prise comme référence par AirPaca lors de ses études sur le secteur en raison de sa situation géographique et de la topographie dégagée du site [Pakulic, 2011b]. Les deux autres stations ne sont considérées que pour identifier les principales caractéristiques des vents à l'échelle locale. La caractérisation des vents mesurés sur ces divers sites avait fait l'objet d'une étude spécifique menée en 2012 par l'Institut Écocitoyen et dédiée à la météo locale [Boisot, 2012].
- Enfin à proximité de la zone d'étude, Météo-France dispose de stations de mesures à Istres et Port-de-Bouc. Ces mesures sont données avec un pas de temps horaire qui n'est pas adapté à la réalisation de roses de pollutions à partir des données des appareils de la plateforme MASSALYA dont les pas de temps sont souvent inférieurs à 10 minutes. Elles permettent toutefois de compléter les données des stations AirPaca et MASSALYA dans le but d'identifier les caractéristiques des différents régimes de vent rencontrés.

Une seconde figure (Figure 5) montre les directions et les vitesses des vents enregistrés sur un graphe étalé en fonction de la date (données MASSALYA et AirPaca à Fos/Carabins). Il en ressort les dominantes suivantes pour ce mois de juin 2011 :

- **Le mistral est nettement dominant (40 % à 50 % du temps)**, il est généralement orienté entre 300° et 15° quelle que soit la station considérée. La fréquence rencontrée est proche de la normale pour un mois de juin (40 % à Istres). Cependant, la force du mistral est limitée, avec des vitesses inférieures à 30 km/h (8 m/s) excepté les 24 et 29 juin. La vue étalée des conditions de vent lors de la période d'étude montre que les situations de mistral présentaient parfois de légers basculements à l'ouest en journée. Ce phénomène est visible notamment du 8 au 15 juin (Figure 5). Au total (en incluant les basculements à l'ouest et les brises de terre), **le secteur nord représente environ 65 %** des vents observés, soit environ 10 % de plus que la normale pour un mois de juin (voir Annexe A).

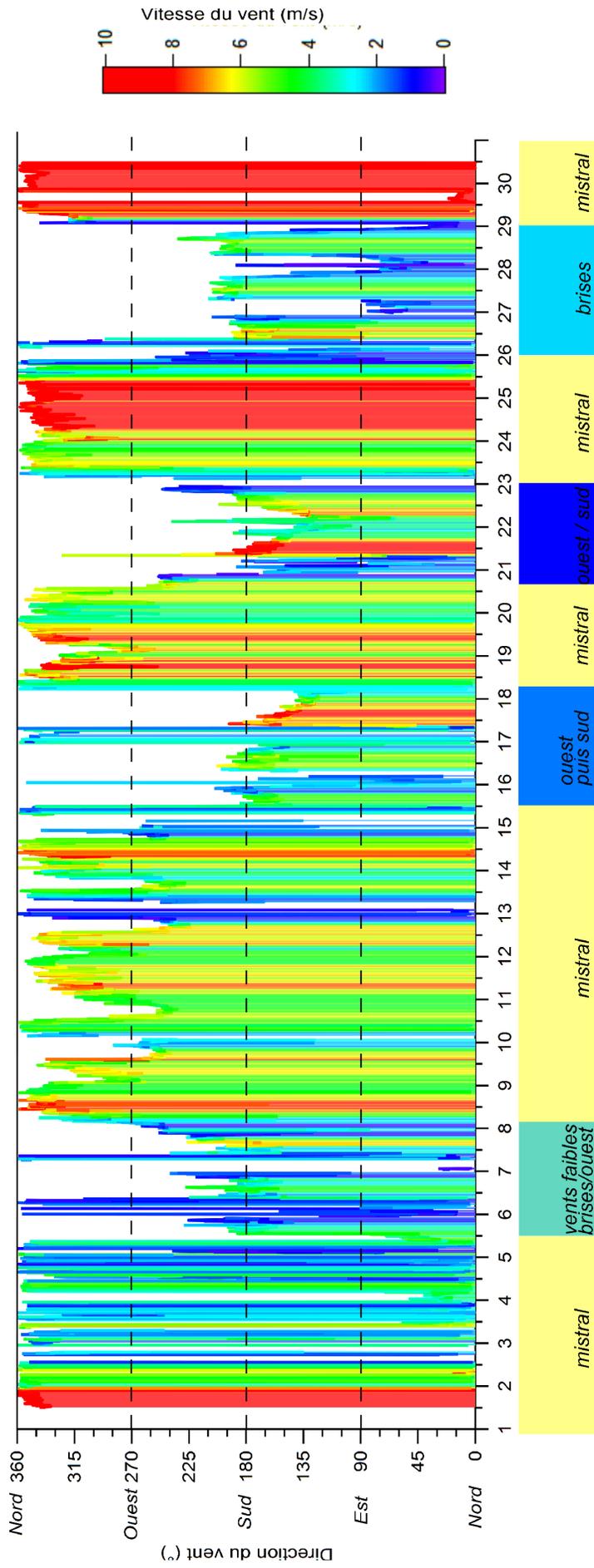


Figure 5. Evolution de la direction du vent (données MASSALYA) et de la vitesse (couleurs, données AirPaca/Crau) pendant la campagne CAMESCOP du mois de juin 2011.

Les principales périodes caractéristiques ont été divisées principalement en fonction de la direction du vent, et identifiées sur le graphique.

- **L'autre direction dominante est le secteur sud.** Avec une fréquence de 15 %, elle est légèrement inférieure à la normale (22 % à Istres, Annexe A). Si un secteur plein sud domine en Crau, à Fos/Carabins, à Port-de-Bouc et à Istres, on retrouve une dominante sud-est à Port-Saint-Louis et sud-ouest à Martigues. Cela est cohérent avec un **secteur sud composé de vent de sud établi et de brises de mer** dont le point d'origine supposée serait situé au sein du Golfe de Fos [Boisot, 2012]. Comme en témoigne la Figure 5, le mois de juin a connu une période de brises de mer/brises de terre (26 au 28 juin), environ 48 h d'un vent de sud établi (21-22 juin) et deux périodes plus complexes associant des régimes de brises et de vents de sud ou d'ouest (5 au 7 juin, et 15 au 17 juin).
- La **composante associée de brise de terre** est bien visible à Martigues, Port-de-Bouc, Istres et Crau avec une orientation nord-est. Elle est particulièrement présente à Martigues, ce qui pourrait témoigner d'une influence de brises d'étang liées à la présence de l'Étang de Berre [Boisot, 2012].
- On peut également noter une **composante significative de vent d'ouest** pour toutes les stations. Comme cela a été noté auparavant, des basculements à l'ouest ont notamment ponctué la semaine de mistral du 8 au 15 juin (Figure 5), mais ont également été observés en situation intermédiaire entre mistral et régime de brise, ou même associé aux brises (première semaine). Les vents considérés comme nuls (inférieurs à 0,5 m/s soit 2 km/h) sont pratiquement inexistants excepté à Port-Saint-Louis où ils occupent 10 % du temps, toutefois les bâtiments environnant la station de mesure peuvent aussi expliquer ce phénomène.

4. Données de surveillance AirPaca

a) Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre (SO₂) est principalement émis par les activités industrielles, notamment raffinage et pétrochimie. Il est donc particulièrement suivi sur le pourtour de l'Étang de Berre et la zone de Fos par AirPaca, et constitue un traceur intéressant de ces activités industrielles. La Figure 6 montre les concentrations de SO₂ mesurées par AirPaca à Fos (Hauture et Carabins), Port-de-Bouc (La Lèque) et Miramas pendant la période de l'étude CAMESCOP et les régimes de vent précédemment identifiés.

À la station de Fos/Carabins, les concentrations mesurées sont restées relativement faibles tout le mois de juin, ne dépassant qu'une fois 40 µg.m⁻³ le 22/06 entre 18 h et 19 h. On peut toutefois noter qu'au cours du mois, la concentration en SO₂ a connu 3 périodes d'augmentations (15/06-18/06 ; 20/06-23/06 et 26/06-29/06), et que celles-ci coïncident parfaitement avec l'apparition de régimes de vent de sud et de phénomènes de brises. Au cours de ces 3 périodes on observe généralement des pics de SO₂ sur les autres stations, notamment à Miramas où les concentrations sont comparables à celles de Fos/Carabins. En revanche, les périodes de mistral sont toujours associées à de faibles concentrations de SO₂ dans l'air à Fos/Carabins (inférieures à la limite de détection), contrairement à Port-de-Bouc/La Lèque et Fos/Hauture. Pour ce dernier site, le régime de mistral entraîne même les pics de SO₂ les plus élevés probablement en raison de l'entraînement d'un panache industriel directement sur le site de mesure. La période de vents d'ouest et de brise

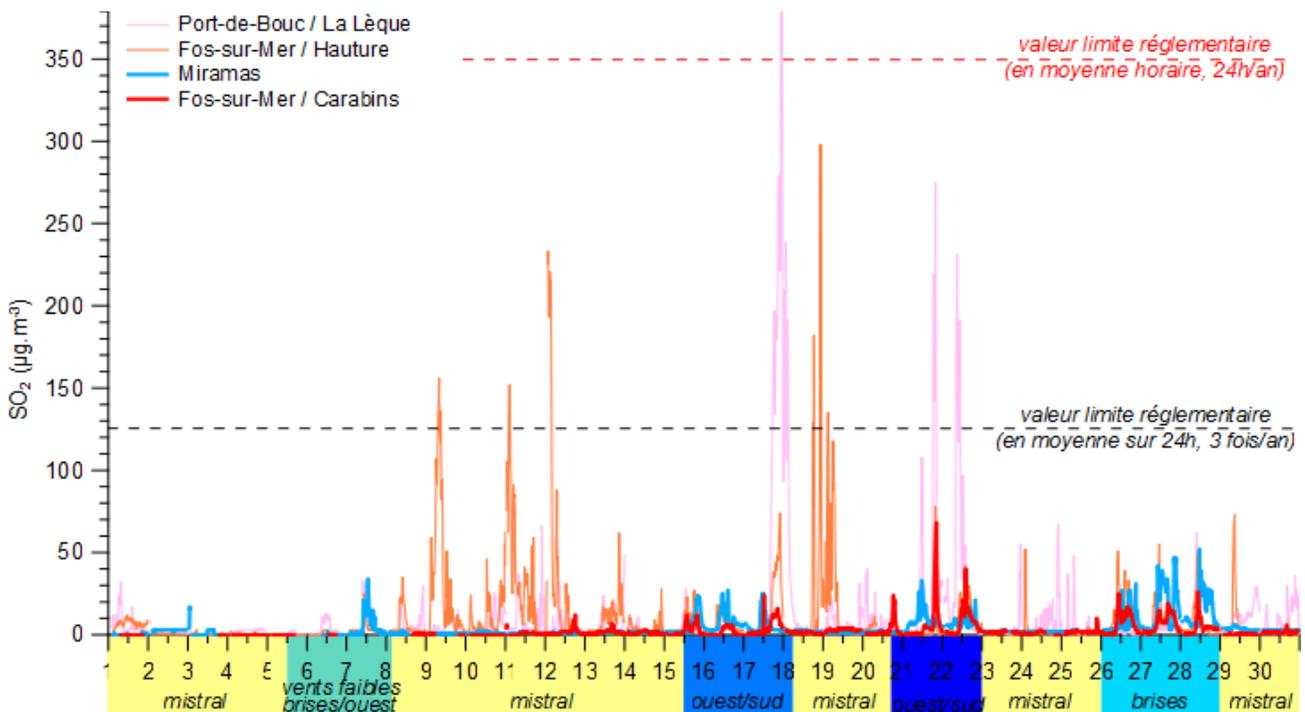


Figure 6. Niveaux de SO₂ enregistrés en juin 2011 par les stations AirPaca de Port-de-Bouc/La Lèque, Fos/Hauture, Fos/Carabins, et Miramas (données AirPaca quart-horaires).

du début de mois (5/06-8/06) a une typologie particulière puisqu'elle ne donne pas lieu à un pic de SO₂ sur le site de Fos/Carabins. Toutefois, cela correspond à une période de pannes répétées de l'analyseur de SO₂. Un pic a cependant été mesuré dans les trois autres stations, notamment celle de Miramas, le 7 juin (Figure 6).

Il est également intéressant de noter que si la plupart des pics à Fos/Carabins coïncident avec des pics à Fos/Hauture, leur intensité reste limitée sur les deux sites pendant ces périodes (< 80 µg.m⁻³). Les pics de SO₂ les plus intenses à Fos/Hauture sont enregistrés par mistral et atteignent jusqu'à 300 µg.m⁻³, mais dans ces conditions de vent, la station de Fos/Carabins n'est pas affectée. Ceci pourrait refléter l'influence de la raffinerie Esso sur les concentrations de SO₂ à Fos/Hauture car elle est, par mistral, la seule industrie émettrice de SO₂ au vent de la station.

b) Particules

La surveillance des concentrations atmosphériques de particules réalisée par Air-PACA sur les sites de Fos/Carabins et Miramas porte actuellement sur les particules de diamètre inférieur à 10 µm (PM10). Aucune information sur la taille des particules ou sur leur composition chimique n'est disponible.

Les résultats pour le mois de juin 2011 sont représentés dans la Figure 7 pour les stations de Miramas et Fos/Carabins. Globalement, les concentrations évoluent de manière similaire pour les 2 stations, avec des moyennes mensuelles en PM10 de 26 µg.m⁻³ pour chacune des stations, soit sensiblement en-dessous des moyennes annuelles (31 et 32 µg.m⁻³ à Miramas et Fos, respectivement, Pakulic, 2011a). La valeur limite réglementaire n'a été dépassée qu'à deux reprises sur l'ensemble du réseau AirPaca-Martigues, à Miramas et à Port-de-Bouc les 29 et 30 juin. Aucun dépassement en PM10 n'a en revanche été observé sur la station de Fos/Carabins. À titre indicatif, la moyenne de juin 2011 en PM10 (26 µg.m⁻³) correspondrait à environ 18 µg.m⁻³ en PM2,5 en considérant le rapport PM2,5/PM10 = 0,68 établi par AirPaca depuis plusieurs années sur la station de Rognac [Pakulic, 2011a]. Il faut noter que cela représente une concentration équivalente à la moyenne mesurée à Marseille entre 2004 et 2006, qui est par ailleurs la ville la plus soumise aux particules parmi les 9 grandes villes françaises étudiées lors du programme européen Aphekom [Aphekom, 2011 ; Declercq et al., 2012].

D'autre part, aucune corrélation franche n'est observée entre les concentrations en PM10 et l'orientation du vent, contrairement à ce qu'on a pu voir pour les pics de SO₂ à Fos/Carabins. Si l'épisode de vent de sud du 20 au 22 juin est associé à une augmentation significative en PM10, des pics similaires ou même plus intenses sont observés à Miramas et Fos/Carabins par mistral entre le 10 et le 15 juin et en fin de mois.

c) Ozone, oxydes d'azote et autres paramètres

Plusieurs autres polluants sont mesurés par AirPaca sur la zone de Fos. L'ozone (O_3) est mesuré avec un pas de temps quart-horaire à Fos/Carabins ainsi qu'à la station de Crau. Le mois de juin 2011 montre des concentrations limitées pour la saison, ce qui est en accord avec la météo défavorable à ce type de pollution. Le seuil d'information de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pendant 8h n'a été dépassé que deux fois au cours du mois, les 26 et 30 juin, alors qu'il l'a été 36 et 37 fois sur l'ensemble de l'année en Crau et à Fos, respectivement [Pakulic, 2011a].

Les oxydes d'azote (NO et NO_2 , notés NO_x) sont relativement peu présents pendant le mois de juin 2011, où AirPaca a mesuré ces gaz à l'occasion de la campagne CAMESCOP (habituellement, il n'y a pas de mesures de NO_2 ou NO_x sur ce site). Le seuil d'information-recommandation ($200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne horaire) n'a jamais été atteint, et la valeur limite pour la protection de la santé humaine ($40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne annuelle) n'a été dépassée qu'à trois reprises, les 9, 16 et 27 juin. Au cours de la deuxième quinzaine du mois, on observe une bonne corrélation entre les concentrations de NO_x et de SO_2 . Il semble donc que sur cette période, les concentrations de NO_x à Fos/Carabin soient majoritairement la conséquence de l'activité industrielle.

D'autre part, des mesures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de benzène et d'arsenic, cadmium, nickel et plomb (As, Cd, Ni, et Pb) sont réalisées plusieurs semaines par an au travers de prélèvements ponctuels sur le site de Fos/Carabins. Les résultats seront abordés par la suite lorsqu'ils correspondent à des événements intéressants de la campagne CAMESCOP, tout comme ceux de l'étude exploratoire autour des rejets de cokerie d'ArcelorMittal.

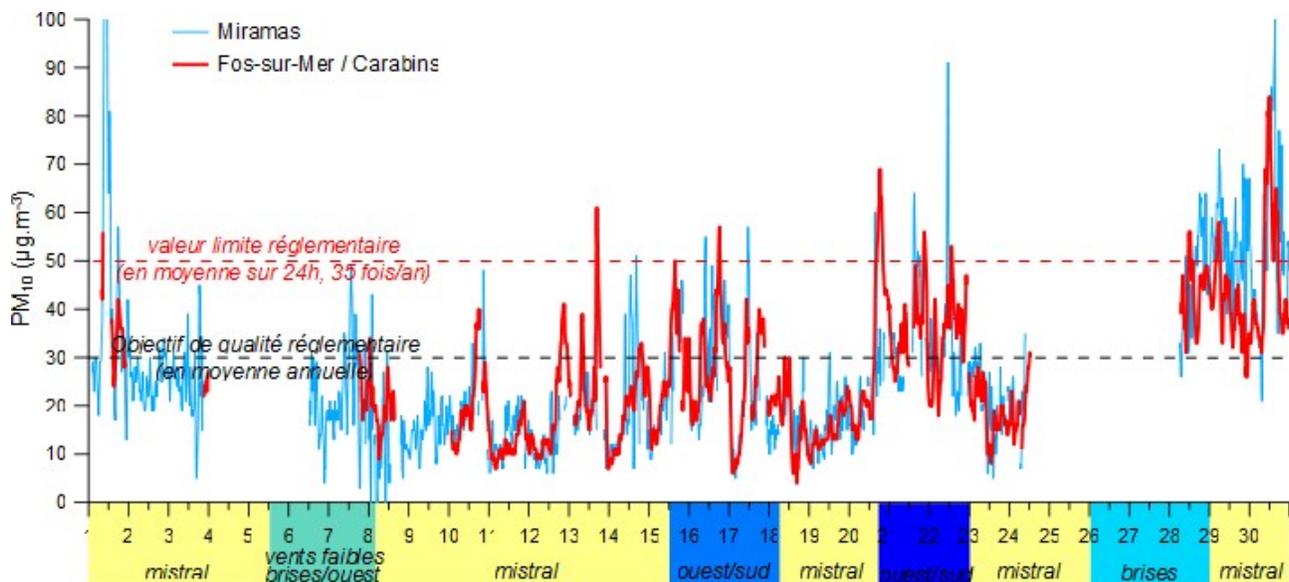


Figure 7. Niveaux de PM_{10} mesurés en juin 2011 par les stations AirPaca de Fos/Carabins et Miramas (données AirPaca quart-horaires).

II- NOMBRE ET TAILLE DES PARTICULES

1. Nombre de particules

Le comptage du nombre de particules offre une approche très complémentaire de la mesure en masse de particules. 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.

Les résultats des mesures réalisées à Fos/Carabins par la plateforme MASSALYA sont présentés sur la Figure 8. Ils montrent l'évolution des concentrations en nombre de particules au cours du mois pour les deux fractions granulométriques analysées, de diamètre compris entre 0,01 et 1 μm (particules fines, PM1) et entre 0,3 et 20 μm (particules grossières). La direction du vent indiquée en fond correspond aux mesures de la girouette de la plateforme MASSALYA.

Tableau 2. Résultats des mesures de nombre de particules PM1 au cours du mois de juin 2011 par SMPS (en particules.cm⁻³).

Résultats bruts (pas de temps : 7 min)				
25 ^{ème} centile *	moyenne		75 ^{ème} centile *	maximum
6 400	<i>par mistral</i> 9 700	<i>par autres vents</i> 15 600	14 200	139 900
moyennes horaires				
minimum 1 800 (8 juin à 3h)		maximum 80 700 (21 juin à 19h)		
moyennes journalières				
minimum 6 800 (18 juin)		maximum 23 600 (21 juin)		

* 25 % des mesures sont inférieures au 25^{ème} centile, 25 % des mesures sont supérieures au 75^{ème} centile, et donc 50 % des mesures sont comprises entre les 25^{ème} et 75^{ème} centiles.

a) Particules submicroniques (0,01 à 1 µm : PM1)

Sur l'ensemble du mois le SMPS a fonctionné 92 % du temps. Sur cette période, le nombre moyen de particules de diamètre compris entre 0,01 et 1 µm (PM1) s'élève à 12 000 particules.cm⁻³ (Tableau 2). Le nombre moyen de particules mesuré pendant la campagne CAMESCOP à Fos pendant les périodes de mistral (63 % du temps) n'est que de 9 700 particules.cm⁻³ alors qu'il est nettement plus élevé par les autres régimes de vent (15 600 particules.cm⁻³).

La concentration de 12 000 particules.cm⁻³ mesuré à Fos/Carabins est une moyenne sur le mois qui masque des épisodes très aigus de concentration en particules (PM1) avec des moyennes horaires pouvant atteindre 80 000 particules.cm⁻³ (Tableau 2). On peut ainsi remarquer que 4 périodes se détachent et qu'elles correspondent à une absence de mistral (4-7 juin, 15-17 juin, 20-22 juin, et 25-28 juin). Chacun de ces épisodes est caractérisé par la présence de plusieurs pics supérieurs à 50 000 particules.cm⁻³ et dépassant parfois 100 000 particules.cm⁻³ (Figure 8). Ce type de pics très intenses en PM1 est rare, même au sein de grands centres urbains où de telles concentrations ne sont généralement mesurées qu'à

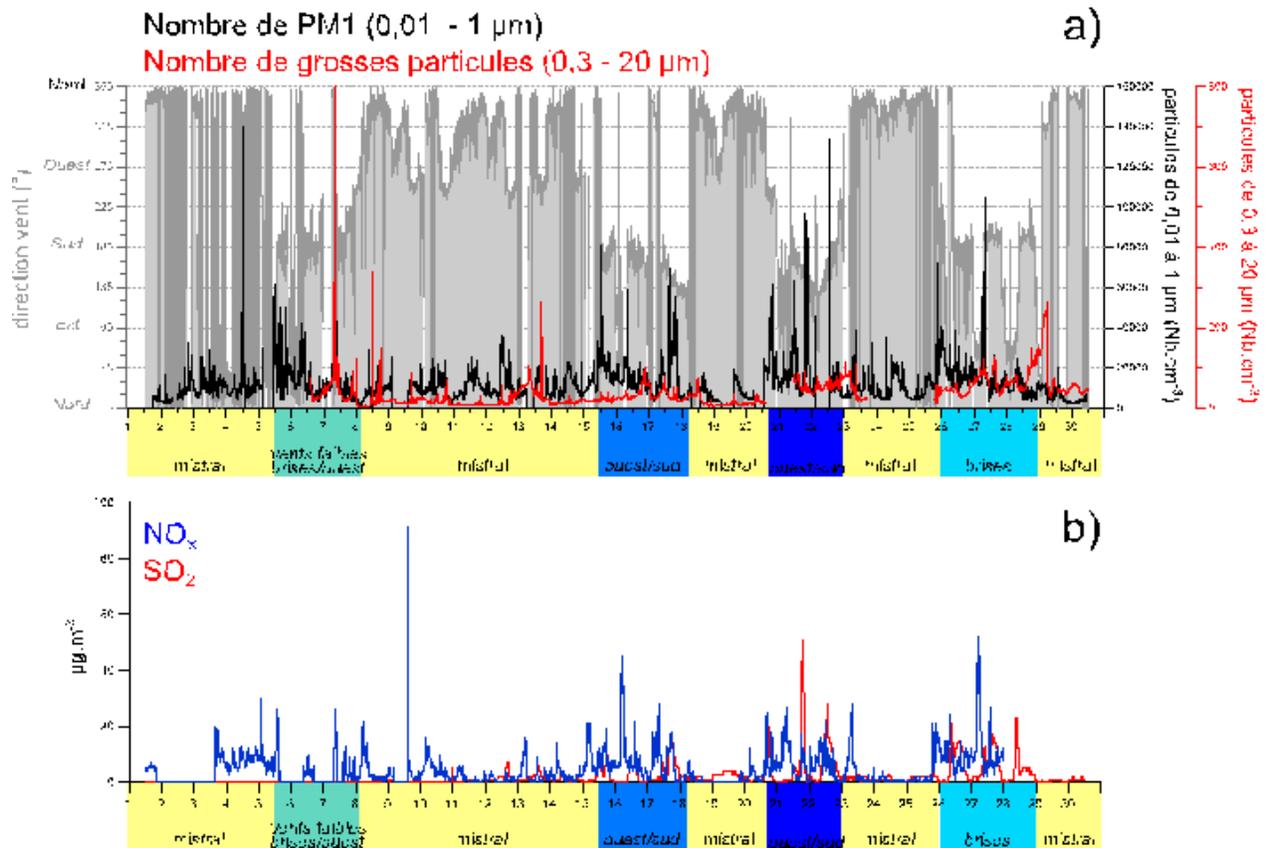


Figure 8. a) Nombre de particules fines (inférieures à 1 µm, PM1) et de particules grossières (0,3 à 20 µm) au mois de juin 2011 suivant la direction du vent (en grisé, axe de gauche) et b) les niveaux de SO₂ et NO_x mesurés à Fos/Carabins par AirPaca.

proximité immédiate des axes routiers [Zhu et al., 2002 ; Putaud et al., 2010]. Des épisodes semblables avaient toutefois également été relevés pendant la campagne FORMES à Marseille en juillet 2008. Ils avaient d'ailleurs été attribués à des contributions de l'activité industrielle autour de l'Étang de Berre et de la ZIP de Fos [Jaffrezo et Marchand, 2010 ; El Haddad, 2011].

À titre de comparaison, la concentration moyenne en nombre de PM1 mesurée à Marseille en juillet 2008 a été d'environ 20 000 particules.cm⁻³ et n'a pratiquement pas dépassé les 30 000 particules.cm⁻³ hors épisode de pollution particulier [Jaffrezo et Marchand, 2010 ; El Haddad 2011]. De la même manière, les études réalisées dans de grandes agglomérations présentent généralement un nombre moyen de particules compris entre 15 000 et 20 000 particules.cm⁻³, comme l'indiquent les éléments de comparaison présentés dans le Tableau 3.

Les périodes de pics en nombre de PM1 sont souvent associées à la présence de SO₂ et de NO_x comme le montre la Figure 8. Cela est particulièrement visible en deuxième partie de mois, où les passages en vent de sud s'accompagnent systématiquement de pics en nombre de particules, NO_x et SO₂. Cela indiquerait, pour la période considérée, que les pics en nombre de PM1 sont généralement dus aux activités humaines et notamment industrielles, principales productrices des gaz SO₂ et NO_x dans la zone.

Tableau 3. Éléments de comparaison de nombres de particules, quelques exemples européens.

nature du site	Tailles (nm)	Localisation	Période	nombre (.cm ⁻³)	références
naturel ou rural	10 - 1 000	Europe	Annuelle	< 5 000	Putaud 2010
intermédiaire	10 - 1 000	Europe	Annuelle	5 000 - 10 000	
fond urbain	10 - 1 000	Europe	Annuelle	10 000 - 25 000	
rue (ville)	10 - 1 000	Europe	Annuelle	40 000 - 80 000	
fond urbain	10 - 500	Helsinki (Fin.)	3 ans (1999-01)	16 700	Laakso 2003
fond urbain	13 - 800	Barcelone (Esp.)	1 an (2003-04)	17 000	Pey 2009
fond urbain	15 - 600	Madrid (Esp.)	2 ans (2007-08)	7 300 - 9 900	Gomez-M 2011
fond urbain	2,5 - 1 000	Huelva (Esp.)	1 an (2008-09)	22 000	Fernandez-C 2010
fond urbain	10 - 1 000	Marseille	15 j. (juil. 2008)	20 000	Jaffrezo 2008
intermédiaire / industriel	10 - 1 000	Fos	1 mois (juin 2011)	12 000	CAMESCOP

La Figure 9a représente la rose des pollutions en PM1. Elle montre que la quasi-totalité des concentrations supérieures à 30 000 particules.cm⁻³ sont enregistrées par vent de sud (entre 135° et 255°). Cette observation coïncide avec la présence des zones industrielles dans cette direction, le sud de la ZIP de Fos et le complexe de Lavéra notamment. La coloration des points sur la Figure 9a indique très clairement que les pics de SO₂ enregistrés pendant la campagne sont presque systématiquement associés à des pics de PM1. La corrélation est particulièrement visible par vent de sud-sud-est. Cela corrobore l'hypothèse d'une origine industrielle de ces pics en nombre de PM1. En revanche, il existe aussi des pics de PM1 qui ne sont pas associés au SO₂, par vent de sud-ouest et nord-est notamment. Ces pics peuvent être associés à d'autres sources industrielles non-émettrices de SO₂, aux transports, ou encore à des épisodes de formation de particules par photochimie par exemple.

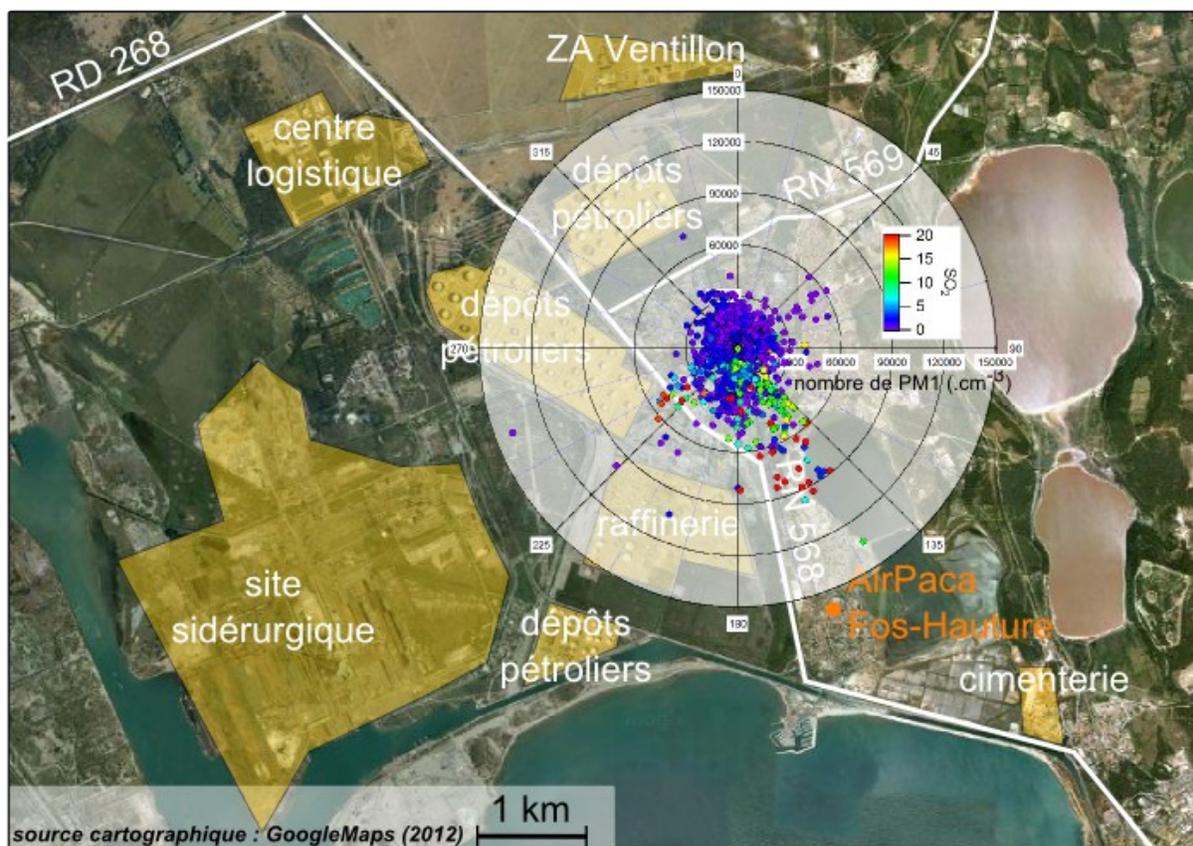
La rose des pollutions confirme également que par mistral, le nombre de particules PM1 au cours du mois de juin 2011 est resté relativement bas, avec peu de concentrations supérieures à 30 000 particules.cm⁻³. Avec ce type de vent, aucune corrélation particulière entre le nombre de PM1 et la vitesse du vent n'a été relevée.

b) Particules grossières (0,3 à 20 µm)

- *Comparaison avec les PM1*

La Figure 8 montre aussi l'évolution du nombre de particules de plus grande taille (diamètre compris entre 0,3 et 20 µm) mesurées par compteur optique (OPC) au cours du mois, avec une moyenne de 36,3 particules.cm⁻³. Ce nombre est très faible comparé au nombre de PM1, soit presque 350 fois moins élevé que celui mesuré par le SMPS (diamètre compris entre 0,01 et 1 µm) sur le mois de juin. Cela montre bien la part considérable que prennent les particules ultrafines (< 0,1 µm) dans les aérosols, notamment lors de pics de particules, soit les 4-7 juin, 15-17 juin, 20-22 juin, et 25-28 juin en ce qui concerne la campagne CAMESCOP.

a) Nombre de PM1



b) Nombre de particules grossières ($0,3 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$)

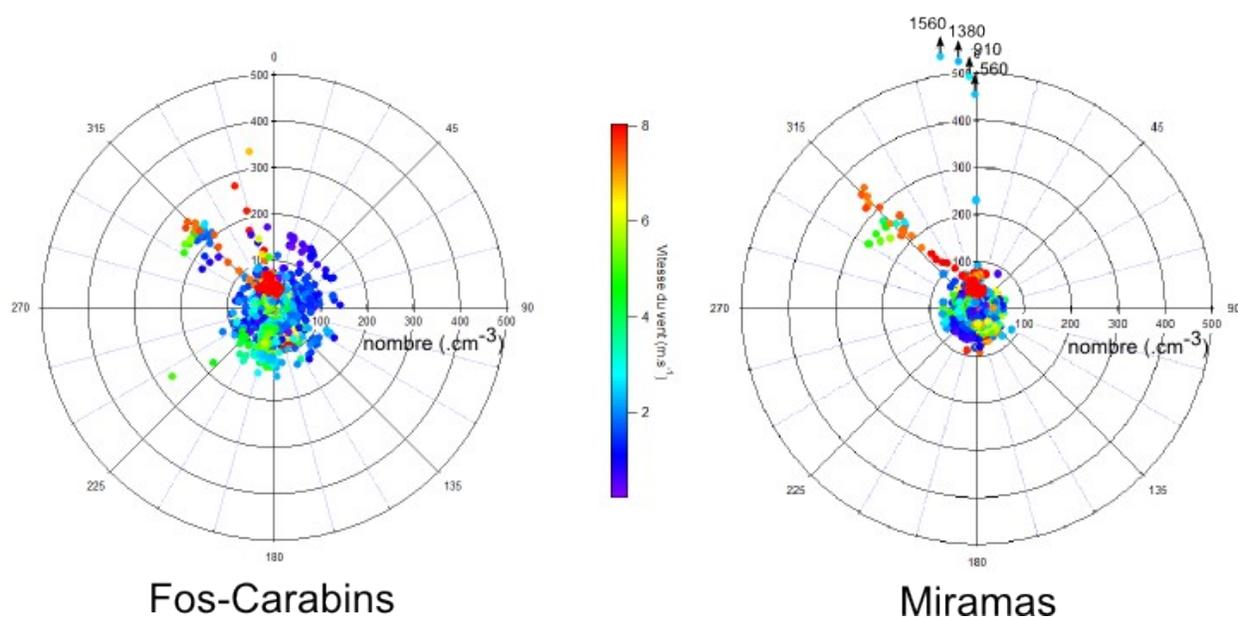


Figure 9. a) Rose des pollutions en nombre de PM1 et niveaux de SO_2 associés (code couleur), et b) roses des pollutions en particules grossières à Fos/Carabins et Miramas et vitesses de vent associées (code couleur).

Dans une rose de pollution, chaque point correspond à une mesure et est placé selon l'angle de provenance du vent à cet instant. La distance du point par rapport au centre dépend de l'intensité de la mesure. En général, plus la mesure est élevée, plus elle est éloignée du centre (par exemple entre 0 et 150 000 particules. cm^{-3} dans la rose des pollutions en nombre de PM1).

La comparaison entre les deux mesures fait également apparaître l'absence presque totale de corrélation entre le nombre de particules mesurées par OPC (0,3 – 20 µm) et le nombre de PM1 (0,01 – 1 µm). Les seuls épisodes où les deux mesures se superposent ont eu lieu le 7 et le 13 juin, ainsi que le 8 juin mais avec un léger décalage. On voit d'ailleurs que la plupart des pics de grosses particules sont enregistrés lors de périodes de mistral, notamment les 8, 13 et 28-29 juin. Cela est d'ailleurs bien confirmé par les représentations en roses de pollution. Les roses de pollutions sont d'ailleurs pratiquement opposées sur le site des Carabins selon qu'on considère les particules fines (Figure 9a) ou grossières (Figure 9b). En revanche, il semblerait que ces particules grossières présentent une meilleure corrélation avec les PM10 (voir Figure 7), lors des périodes des 12-13 juin, 22-23 juin ou encore en fin de mois. Cela est cohérent avec la mesure des PM10 en masse qui tient compte principalement des grosses particules, soit celles de plus de 1 µm de diamètre.

- *Comparaison entre Fos et Miramas*

Un second appareil de comptage optique des particules entre 0,3 et 20 µm a été placé sur le site de Miramas (médiathèque) et les résultats des mesures sont présentés sur la Figure 10. On peut constater que les bruits de fond (lignes de base sans tenir compte des pics brefs) enregistrés à Miramas et à Fos sont très similaires, ce qui indique sa dimension régionale. Il reste relativement faible, excepté en fin de mois où il dépasse 100 particules.cm⁻³ et son évolution ne semble pas corrélée à un régime de vent particulier. L'augmentation du nombre de ces particules en fin de mois coïncide avec l'apparition de conditions météo de stabilité atmosphérique propices à l'accumulation des particules.

En revanche, les pics en nombre de particules grossières à Miramas ne sont pas corrélés avec ceux observés à Fos, et sont également moins nombreux et moins intenses qu'à Fos. Cela se traduit par une moyenne mensuelle à Miramas nettement inférieure à celle de Fos (26 particules.cm⁻³ contre 36,3 particules.cm⁻³) et pourrait indiquer une origine plus locale des pics de particules de taille comprise entre 0,3 et 20 µm. Les roses des pollutions correspondantes pour les deux sites illustrent les plus faibles concentrations généralement mesurées à Miramas et montrent également que les principaux pics sont enregistrés par mistral (Figure 9b). Ils sont généralement associés à un fort mistral.

2. Variations journalières du nombre de PM1

La mesure du nombre de particules est particulièrement sensible au nombre de particules fines dont la dynamique journalière est importante. Cette variation des concentrations suivant l'heure de la journée, peut être liée aux fluctuations du trafic (augmentations en horaires de pointe), aux variations de l'activité photochimique (augmentation avec l'ensoleillement) ou encore à la variabilité des conditions météorologique telle que la hauteur de la couche de mélange (maximal en début d'après midi et minimale en début de journée et de nuit).

La Figure 11 montre l'évolution horaire du nombre moyen de particules en fonction du cycle journalier. Les concentrations de chaque heure de la journée sont la moyenne des concentrations mesurées à la même heure au cours des 30 jours de la campagne. En considérant tous les types de vents (courbe "Moyenne" sur la figure 11), les concentrations varient de 8 000 à 17 000 particules.cm⁻³ au cours de la journée. Elle ne passe sous la barre des 10 000 particules.cm⁻³ que de 23 h à 6 h. Cela traduit une influence des réactions de photochimie qui conduisent à la formation des particules à partir de COV qu'ils soient émis par des processus naturels (végétation) ou anthropiques (trafic routier, transport maritime, industrie...). Toutefois l'amplitude de l'augmentation diurne masque au moins deux phénomènes distincts suivant les régimes de vent, comme le montrent les tracés de la Figure 11 en moyennant séparément les périodes de mistral et des autres régimes (brises et sud principalement).

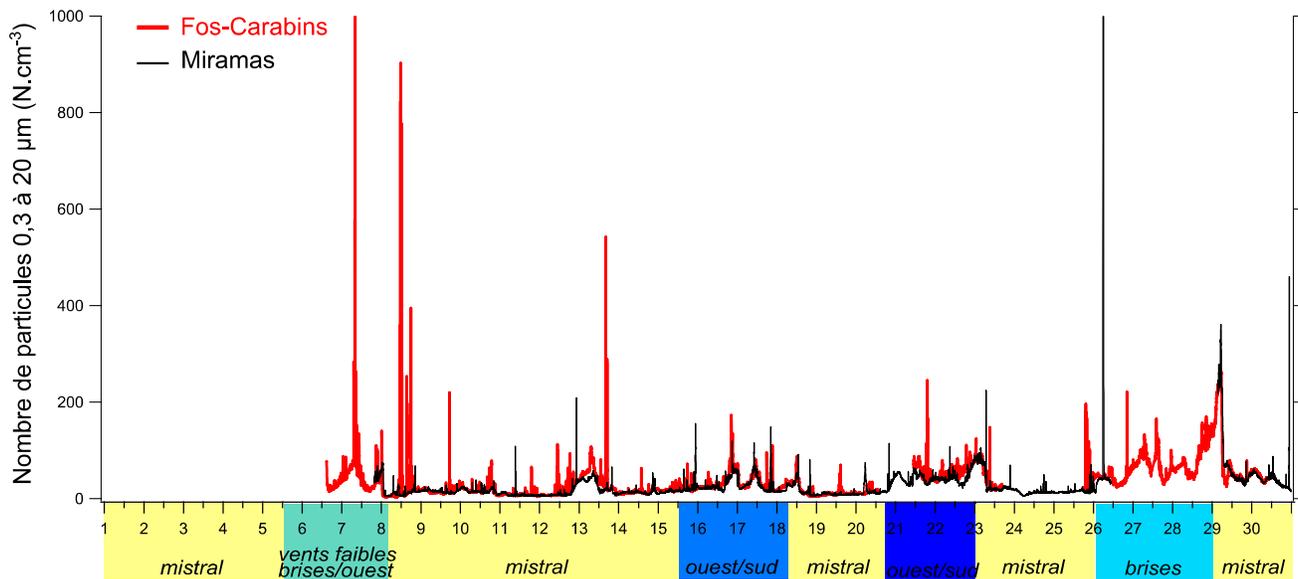


Figure 10. Comparaison entre les nombres de particules grossières (0,3 à 20 µm) mesurées à Fos/Carabins et Miramas.

Par mistral, on observe une augmentation du nombre de particules à partir de 10 h, cohérente avec l'action de l'ensoleillement. L'existence de réactions photochimiques favorise la formation de particules fines dont la taille va progressivement augmenter (par condensation d'espèces peu volatiles et par coagulation de particules entre elles). L'agglomération des particules a pour effet d'en diminuer le nombre, qui baisse donc de manière régulière dans l'après-midi au fur et à mesure que la source photochimique s'atténue. Les composés et nanoparticules impliqués dans ces phénomènes peuvent être d'origines diverses, aussi bien naturelles qu'anthropique, particulièrement difficiles à déterminer du fait des nombreuses transformations chimiques qui ont lieu.

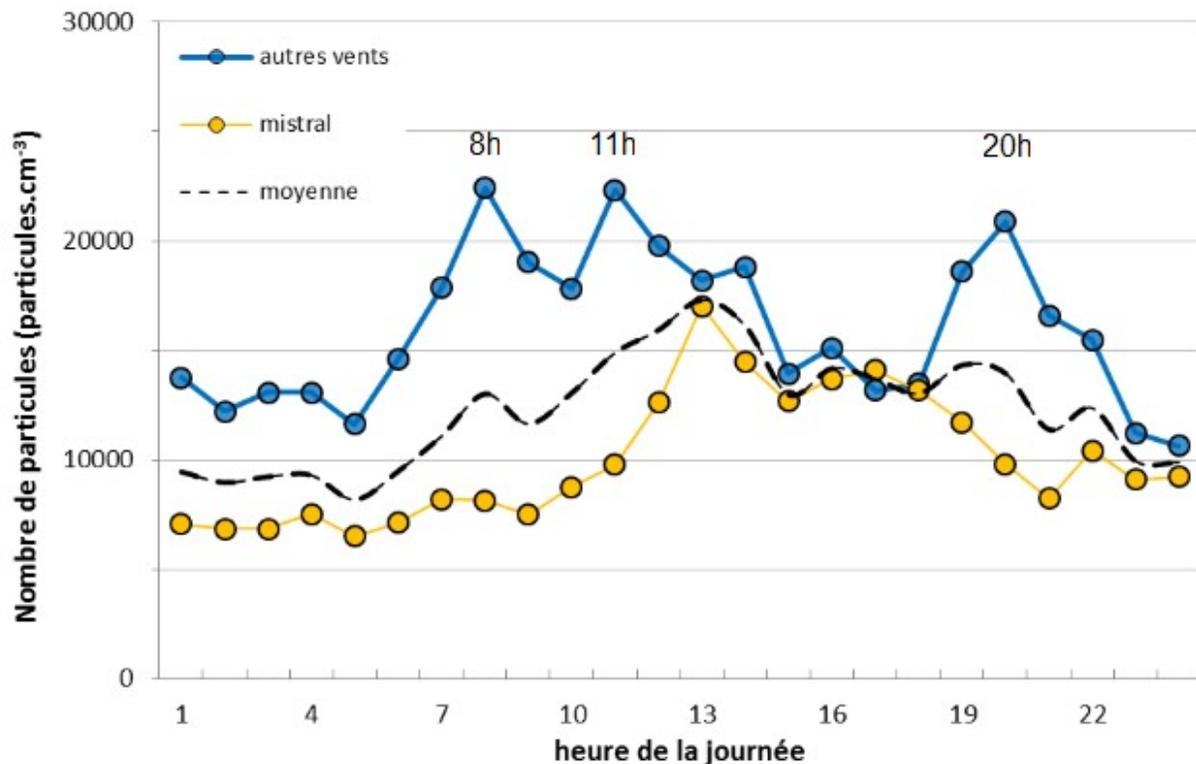


Figure 11. Profil journalier du nombre de PM1 (moyennes par heure de la journée pour le mois de juin 2011), par mistral et par autres régimes de vent.

Les résultats obtenus hors mistral sont radicalement différents. Le nombre de particules demeure élevé à toute heure, compris entre 10 000 et 25 000 particules.cm⁻³ en moyenne (Figure 11) en raison des vents faibles peu propice à l'élimination de particule par le transport atmosphérique. Ce nombre est deux fois plus élevé que par mistral quelle que soit l'heure, excepté entre 13 h et 18 h (environ 15 000 particules.cm⁻³). La baisse observée entre 13 h et 18 h peut s'expliquer par le renforcement de la brise de mer en provenance du sud qui se met en place à cette période de la journée. Ce vent marin apporte de l'air peu chargé en particules et survole peu de site émetteur avant d'arriver sur le site de Fos/Carabin. Les concentrations les plus élevées sont observées entre 8 h et 12 h, et entre 19 h et 21 h. Ces pics de concentration sont concomitants avec les heures de pointe du trafic automobile. La circulation contribue donc probablement à ces pics de particules. Toutefois, ces concentrations élevées peuvent également être liées à la bascule des vents qui le matin passent progressivement de la brise de terre à la brise de mer et le soir de la brise de mer à la brise de terre. Ces phénomènes sont généralement associés à une baisse de la vitesse du vent, voire à une absence de

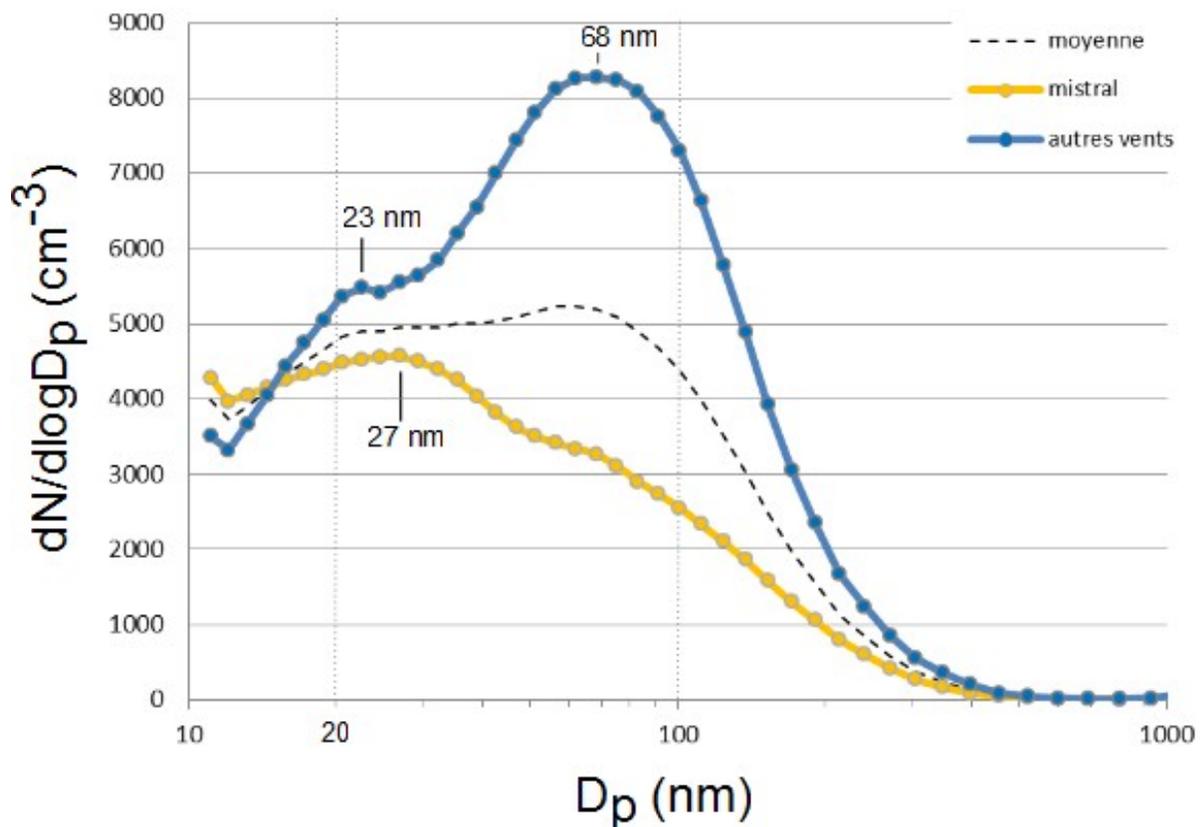


Figure 12. Distribution moyenne en taille des PM1 mesurées au cours du mois de juin 2011, par mistral et par les autres régimes de vent (équivalent du nombre de PM1 $dN/d\log D_p$; diamètre D_p).

En ordonnées, le nombre de particules est rapporté au log du diamètre ($dN/d\log D_p$) pour tenir compte notamment des différentes largeurs des gammes de tailles (on compte par exemple autant de classes de tailles entre 10 et 20 nm qu'entre 100 et 200 nm). Les valeurs ne sont pas strictement des nombres de particules, mais sont proportionnelles. L'axe des abscisses (diamètres D_p) figure en échelle logarithmique pour une meilleure visualisation.

vent, très défavorable à la dispersion des particules qui vont ainsi s'accumuler. En pleine nuit (0 h-6 h), on observe des concentrations identiques à celles de l'après-midi (environ 15 000 particules.cm⁻³). Ces concentrations relativement élevées par rapport à la plage horaire sont très probablement induites par les activités humaines et notamment industrielles étant donné la saison (pas de chauffage résidentiel) et l'heure de la nuit (période de trafic routier minimum).

3. Granulométrie des PM1

La granulométrie des particules mesurée par le SMPS fournit la distribution en taille des PM1, à partir 10 nm de diamètre et jusqu'à 1 000 nm (1 µm). Les mesures sont réalisées par comptage du nombre de particules pour chaque classe de taille, la plage 10 - 1000 nm est découpée en 45 classes de tailles. Les résultats sont généralement rapportés au logarithme du diamètre afin de mieux visualiser les distributions granulométriques et d'intégrer le nombre sur la largeur de la classe de taille considérée. La Figure 12 montre la distribution moyenne obtenue lors du mois de juin 2011 à Fos/Carabins, ainsi que par régimes de mistral et hors-mistral.

Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm représentent 84 % des PM1. Cette large domination des particules ultrafines est généralement considérée comme caractéristique d'un milieu urbain, ou du moins fortement influencé par les activités humaines et la production photochimique d'aérosol [Van Dingenen et al., 2004 ; Putaud et al., 2010].

La part des particules ultrafines est plus importante par mistral (86 %) que par les autres vents (80 %), et présente un maximum autour de 27 nm (Figure 12). Cela conforte l'hypothèse que ces particules sont essentiellement issues de processus photochimiques étant donné que les périodes de mistral sont caractérisées par un fort ensoleillement et qu'au cours de ces épisodes les plus fortes concentrations sont observées en journée (Figure 11). Ces épisodes de formation de particules peuvent être initiés par des COV d'origine anthropique et naturelle et leurs contributions relatives ne peuvent être évaluées à ce stade. La Figure 13c illustre ce mode de formation des particules par photochimie, lors de la journée du 24 juin. On observe l'apparition d'un grand nombre de particules très fines (moins de 20 nm) vers 11 h - 12 h dont la taille grandit au cours de la journée pour atteindre 30 à 40 nm en fin d'après-midi. Le nombre total atteint environ 25 000 particules.cm⁻³ au maximum lors de cet épisode photochimique relativement intense (voir Figure 8). Le même type d'épisode s'est reproduit le lendemain avant d'être interrompu par un changement de direction du vent (voir Figure 5).

La distribution des particules mesurées hors-mistral (brises et vent de sud principalement) montrent deux tailles (ou modes) distinctes majoritaires, l'une autour de 20 nm et l'autre entre 60 et 80 nm (Figure 12). Cela indique d'une part la présence de particules très fines provenant soit directement des émissions de sources anthropiques soit formées par processus photochimiques (mode à 20 nm), d'autre part des particules qui semblent provenir d'un processus d'accumulation des

particules correspondant au regroupement de petites particules (mode à 60-70 nm). En effet, les périodes hors mistral sont caractérisées par des vents généralement faibles propice à la stagnation des aérosols sur la zone d'étude ce qui donne aux aérosols le temps nécessaire au phénomène d'accumulation.

La Figure 13 détaille le nombre de particules en fonction de leur taille pour 3 épisodes de pics de PM1 ayant eu lieu au cours du mois de juin 2011.

- Le cas du 4 au 7 juin (vents faibles, d'ouest et de sud) correspond à une période nuageuse. On enregistre plusieurs pics de particules fines induites par des sources primaires en raison de l'absence d'activité photochimique. Ces épisodes sont généralement brefs mais répétés et ne semblent pas liés à une heure particulière de la journée. Les meilleures conditions météo à partir du 7 juin engendrent un phénomène de formation de particules secondaires (formées généralement par photochimie).
- La période du 20 au 22 juin est marquée par de brusques changements du nombre de PM1, avec des apparitions de pics mais également des retours brutaux à des niveaux de fond comme l'après-midi du 21 juin et la nuit suivante. Ces variations brutales peuvent être dues à des changements brusques des conditions de vent (en direction ou en vitesse) qui entraînent l'arrivée de masses d'air ou de panaches contenant des quantités variable de particules sur Fos/Carabins.
- Enfin, la période du 24 au 27 juin montre un épisode photochimique classique qui débute le 24 juin à partir de 11 h et le 25 à 11 h 30. Les jours suivants sont caractérisés par des arrivées de masses d'air ou de panache présentant des niveaux élevés de PM1 comme par exemple dans la nuit du 25 au 26 juin. Lors de cette période de brises, le site des Carabins semble alors constamment soumis à un nombre important de PM1, mais sans marquer de différence notable entre brise de mer et brise de terre.

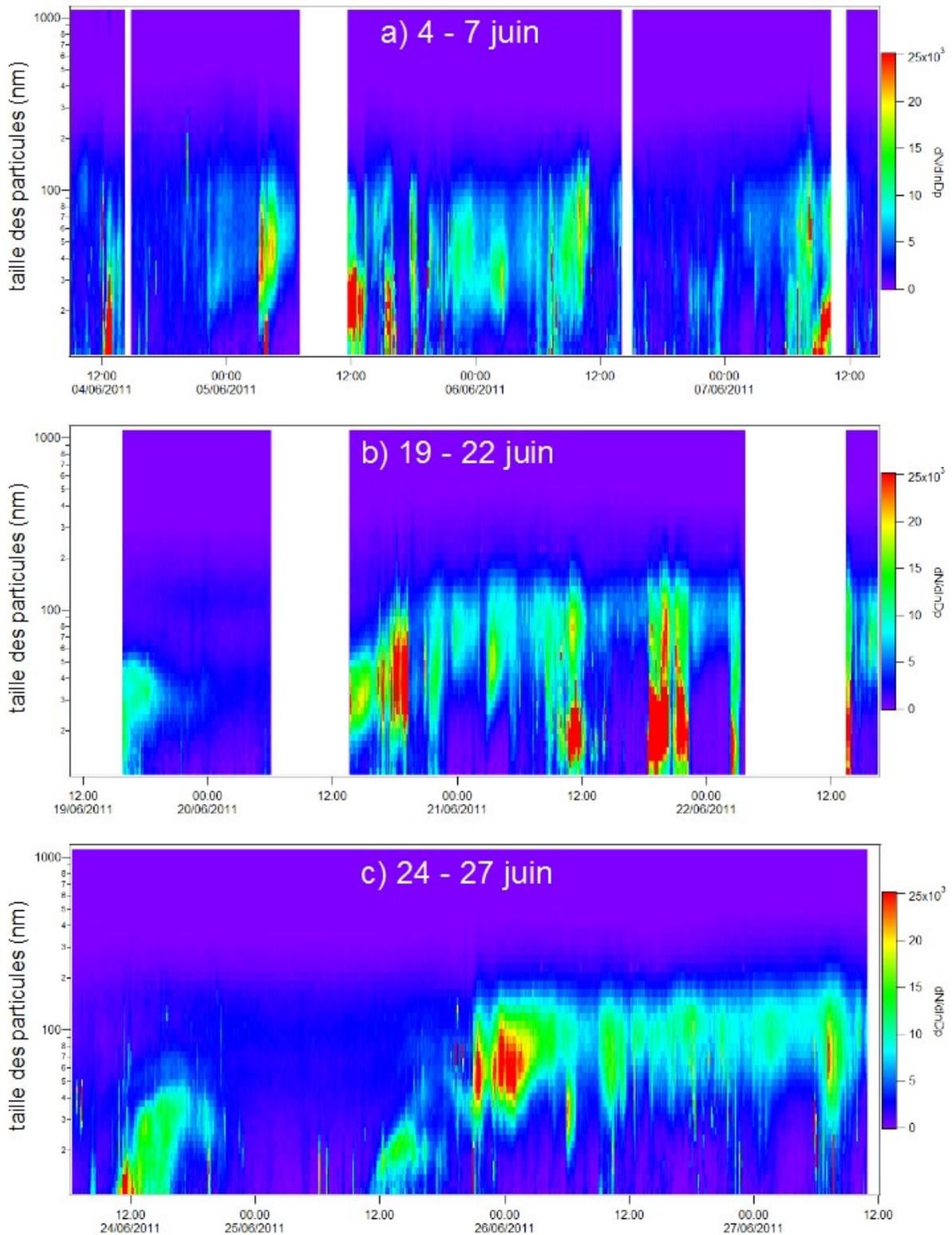


Figure 13. Evolution du nombre de PM1 (code couleur exprimé en $dN/d\log D_p$) en fonction de leur taille au cours des périodes des, a) 4-7 juin, b) 19-22 juin, et c) 24-27 juin.

III- COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES

1. Généralités

La composition chimique des particules atmosphériques est extrêmement complexe et variable. On distingue généralement une fraction dite « organique » d'une fraction « inorganique ».

La part inorganique regroupe les métaux et métalloïdes, les ions inorganiques (comme les sulfates, nitrates, ammonium, chlorure...), ainsi que le carbone inorganique aussi appelé carbone élémentaire ou encore carbone-suie en raison de sa structure qui s'apparente à du graphite impur. Même si la forme chimique (ou spéciation) des métaux peut varier, la fraction inorganique de l'aérosol regroupe un nombre relativement limité de composants (généralement limité à quelques dizaines). Le carbone-suie est inerte chimiquement, alors que les métaux et surtout les ions inorganiques peuvent parfois réagir pour former de nouveaux composés. Le carbone-suie, tout comme certains métaux (en particulier cadmium, vanadium, nickel, plomb...) et une partie des ions inorganiques ont une origine humaine (industrie, transports, chauffage, combustion de bois...), mais une partie des métaux et métalloïdes (notamment calcium, potassium, fer) et une fraction des ions inorganiques sont majoritairement d'origine naturelle (mers, sols...).

Contrairement à la partie inorganique, la fraction organique regroupe l'ensemble des composés contenant au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Cette fraction est constituée de plusieurs milliers de molécules dont une grande partie peut réagir avec les gaz présents, la photochimie, ou même entre elles. Sur les molécules présentes, seules quelques centaines ont été identifiées dans des études antérieures. Parmi les composés connus, on trouve des hydrocarbures (HAP, alcanes, alcènes, BTEX...), des composés oxygénés (phénols, aldéhydes, cétones, sucres), des terpènes (hydrocarbures d'origine végétale), des composés portant une ou plusieurs autres fonctions chimiques, ou encore des macromolécules (substances humiques, polymères). Certains de ces composés sont majoritairement émis par les activités humaines (comme les hydrocarbures par exemple), et d'autres sont majoritairement émis par des sources naturelles (végétation notamment) [Dron, 2008].

Malgré sa complexité, la connaissance de la composition chimique des particules est indispensable pour en déterminer les sources, la réactivité ou la toxicité. Il s'agit donc d'une connaissance essentielle pour prédire leur évolution dans l'environnement, agir efficacement sur les émissions, et en diminuer l'impact sur l'environnement et la santé.

2. Carbone-suie

Le carbone élémentaire ou carbone-suie (noté BC pour « black carbon » en anglais) représente la part inorganique du carbone présent dans les particules. La particularité du carbone élémentaire est d'être produit exclusivement par

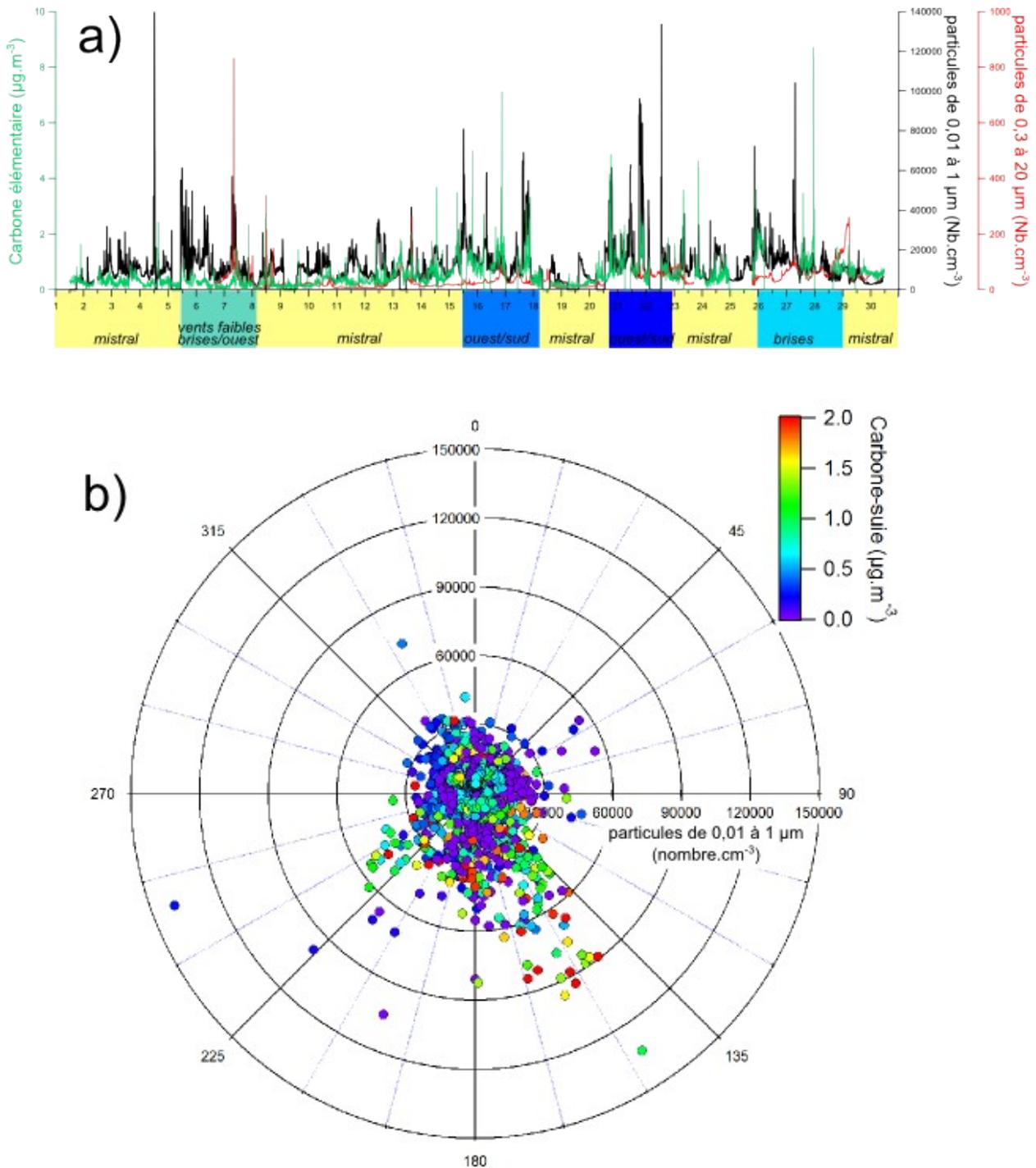


Figure 14. Teneurs en carbone-suie au cours de CAMESCOP, a) évolution de la concentration au cours du mois, comparée aux nombres de PM1 et de particules grossières, et b) rose des pollutions en PM1 associée à la teneur en carbone suie (code couleur).

Voir Figure 9, page 20 pour la description d'une rose des pollutions

combustion et il est donc émis majoritairement par les activités humaines impliquant une combustion telles que les transports, l'industrie, le chauffage, la combustion de bois et de biomasse. Même si peu d'études font état de liens directs entre la santé et la teneur en carbone-suie, il est généralement associé aux PM_{2,5} dont l'impact sanitaire a été maintes fois démontré [USEPA, 2012].

La concentration moyenne de carbone-suie sur le site de Fos/Carabins en juin 2011 a été de 0,48 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec des pics pouvant atteindre 8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figure 14a). Cette concentration moyenne est relativement faible comparée à ce qui peut être mesuré en milieu urbain notamment en Europe. Elle se trouve à un niveau intermédiaire entre les sites urbains et ruraux des USA (0,3 - 3,0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 0,1 - 0,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement) qui est le pays pour lequel le plus de données est disponible [USEPA, 2012].

La présence de carbone-suie fournit des informations intéressantes sur la nature des particules analysées, indiquant notamment la présence de particules produites par combustion. La Figure 14b montre la rose des pollutions en PM₁ avec une indication du niveau de carbone élémentaire (coloration des points). On observe que les fortes concentrations (en nombre) de PM₁ sont souvent associées à de fortes concentrations en carbone élémentaire, en particulier par vent de sud-est. Par vent de sud-ouest, les fortes concentrations en particules correspondent à de faibles niveaux de carbone-suie (en bleu sur le graphe). Les situations de vent de sud-est et de sud-ouest sont donc très différentes. Ces observations sont cohérentes avec la présence des complexes industriels dans cette direction. Aussi, les plus fortes teneurs en carbone-suie sont observées lors des régimes de brises ou de vent de sud (Figure 14a). La période du 4 au 7 juin pour laquelle un épisode de production photochimique avait été identifié (Cf. granulométrie des PM₁) se confirme ici puisqu'on observe plusieurs pics intenses en PM₁, mais qui ne s'accompagne pas de fortes concentrations en carbone-suie. Sur cette période, les particules ne sont donc pas issues des processus de combustion et leur granulométrie suggère une production photochimique.

3. Composition chimique des PM₁ à Fos/Carabins

La composition chimique des particules de diamètre inférieur à 1 μm a été mesurée en temps réel par un spectromètre de masse aérosol (AMS), qui permet d'identifier les grandes classes d'espèces chimiques

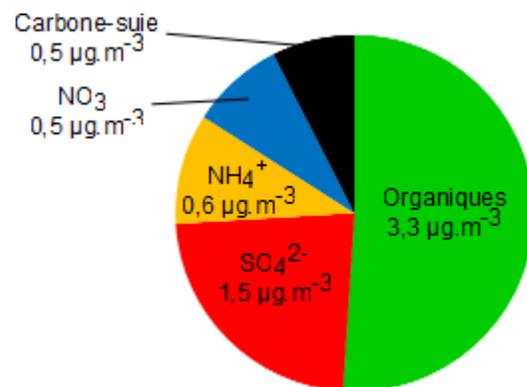


Figure 15. Contributions et concentrations moyennes des principales composantes chimiques des PM₁ en juin 2011 à Fos/Carabins.

Note importante : Le camembert ne représente pas la totalité des PM₁. Toutefois, les espèces prises en compte contribuent généralement à plus de 80 % de la masse totale des PM₁, le reste étant complété par les métaux (calcium notamment), et les autres ions (chlorure, fluorure).

constituant l'aérosol. Il permet notamment de déterminer en continu les teneurs en ions majeurs sulfates (SO_4^{2-}), nitrates (NO_3^-), et ammonium (NH_4^+). La matière organique est également suivie dans sa globalité, c'est-à-dire en identifiant les degrés d'oxydation du carbone. Ces quatre paramètres associés au carbone-suie représentent généralement plus de 80 % de la masse totale des PM1, le reste est complété par les métaux (majoritairement calcium, potassium) et les autres ions (principalement chlorure, fluorure) [El Haddad, 2011].

a) Concentrations moyennes et acidité

Les concentrations de ces espèces (sulfates, nitrates, ammoniums, matière organique et carbone-suie) sont très variables en fonction de l'origine des particules, et de leur vieillissement dans l'atmosphère. C'est le plus souvent la matière organique qui prédomine, comme cela est observé au mois de juin 2011 à Fos où elle représente en moyenne 51 % de la masse des PM1 (Figure 15). La seconde espèce la plus présente sont les ions sulfates (23 %), et ensuite NO_3^- et NH_4^+ ainsi que le carbone-suie comptant pour 8 à 10 % chacun. Ces valeurs sont remarquablement proches de celles mesurées à Marseille pendant la campagne FORMES, la première quinzaine de juillet 2008, où avait été notée une influence notable des zones industrielles du pourtour de l'Étang de Berre sur les niveaux de PM1 à Marseille [El Haddad 2011]. On peut noter que les ions chlorures sont peu présents (moyenne de $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), soit moins de 0,5 % de la masse des PM2,5, par rapport à ce qui a pu être rencontré dans des sites comparables. Toutefois, ces ions étaient généralement associés aux plus grosses particules [Piazzola et al., 2012]. Enfin, pendant la période d'étude, les métaux dans les PM2,5 (très majoritairement du calcium) présentent une concentration totale de $1,26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne à Miramas (voir section suivante III-4), soit presque autant que les ions SO_4^{2-} à Fos. En admettant que ces teneurs en métaux mesurées dans les PM2,5 à Miramas soient comparables à celles dans les PM1 à Fos, on peut estimer que les espèces non mesurées représentent approximativement 20 % de la masse des PM1 comme attendu initialement.

La contribution importante des ions SO_4^{2-} , associé à un déficit en ions NH_4^+ par rapport aux ions SO_4^{2-} et NO_3^- est une particularité de la composition chimique moyenne mesurée à Fos en juin 2011. Ceci traduit l'origine acide des particules formées notamment par condensation d'acide sulfurique. La Figure 16 montre le rapport entre les niveaux en NH_4^+ qui seraient attendus compte tenu des teneurs en anions notamment (SO_4^{2-} , NO_3^-) et les niveaux en NH_4^+ réellement mesurés. Si un accord entre la concentration calculée et celle mesurée est observé jusqu'à une teneur en NH_4^+ d'environ $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, on peut constater qu'au-delà, la concentration en NH_4^+ mesurée est nettement en dessous des estimations. Cela indique que l'origine acide des particules est d'autant plus importante que la concentration en NH_4^+ est élevée. Il est également associé aux plus fortes concentrations en SO_4^{2-} , supérieures à $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, qui correspondent précisément aux périodes de pics en PM1 (voir Figure 17). Cela indique que les pics en nombre de PM1 présentent une composition à caractère acide.

b) Caractéristiques chimiques des PM1 et conditions météo

Les teneurs moyennes mesurées pour les espèces majeures (matière organique, carbone-suie, ions majeurs) masquent une forte variabilité de la composition chimique en fonction des conditions météorologiques notamment. La Figure 17 présente la variation de la composition chimique des PM1, avec en parallèle le nombre de PM1 ainsi que le signal de l'AMS attribué aux HAP totaux. On peut constater que les 4 épisodes de pollution en nombre de PM1 (4-7 juin ; 15-17 juin ; 20-22 juin ; 25-27 juin) se retrouvent sur les concentrations en masse des espèces chimiques présentes dans les PM1. En revanche, les contributions relatives des différentes espèces sont très différentes selon l'épisode considéré et peuvent même varier fortement au sein du même épisode.

Ainsi, la matière organique est prédominante lors des conditions de pluie (1-5 juin) et surtout de mistral ou elle dépasse nettement les 50 % de la masse des PM1, notamment les après-midis avec des pics particulièrement intenses les 8, 9, 13, 19, ou encore le 24. Comme indiqué précédemment (section II-3, et Figure 13c pour l'exemple du 24 juin) la formation de particules par photochimie, c'est-à-dire par réaction de composés organiques volatils (COV) notamment, produit des particules très fines et très majoritairement constituées de matière organique. Cela va donc dans le sens des résultats précédents, témoignant à priori d'épisodes photochimiques, initiés par des COV pouvant provenir d'activités humaines et de processus naturels.

Lors du premier épisode de pics en nombre de PM1 (4-7 juin), la matière organique est également prédominante, et on peut observer deux pics particulièrement intenses qui dépassent $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ très largement dominés par la matière organique. On peut également voir deux périodes au cours de cet épisode qui semblent présenter une forte acidité les 5 et 6 juin avec une forte augmentation de la concentration en SO_4^{2-} . Si les pics de SO_4^{2-} indiquent une origine industrielle, l'absence de carbone-suie semble contredire cette hypothèse. C'est également la seule période qui présente des teneurs non-négligeables en NO_3^- ,

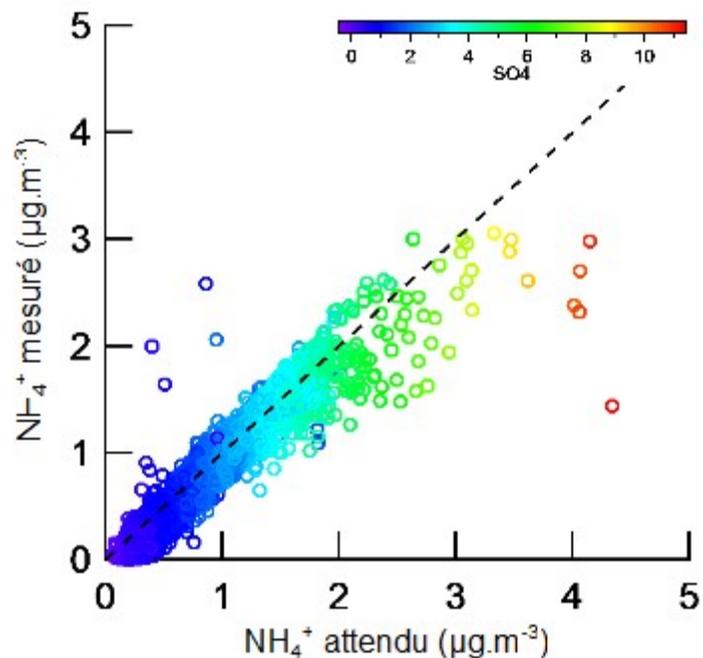


Figure 16. Relation entre l'ammonium (NH_4^+) mesuré et le NH_4^+ attendu compte tenu des teneurs en sulfates, nitrates et autres ions. La ligne pointillée indique une relation parfaite théorique où les mesures sont égales aux concentrations attendues par le calcul. Le code couleur des points correspond aux concentrations en sulfates (SO_4^{2-}).

qui pourrait indiquer un aérosol ancien. Cette période associée à des vents faibles et consécutive à de fortes pluies reste toutefois particulièrement complexe à interpréter, et pourrait également témoigner de mélanges ou de passages successifs de masses d'air très différentes, les unes relativement jeunes et émises par les activités humaines à proximité (industrie notamment) et d'autres plus anciennes et pouvant avoir des origines très variables aussi bien humaines que naturelles, d'autant plus que les pics des 7 et 8 juin coïncident avec des pics de grosses particules (voir Figure 8).

Les deux épisodes suivants (15-17 juin ; 20-22 juin) sont proches en termes de composition chimique, et ont été enregistrés par des vents de sud établis avec des passages de vent d'ouest (généralement en début et fin d'épisode). On peut voir alors des augmentations importantes des teneurs en carbone-suie et en SO_4^{2-} qui deviennent très majoritaires. Aussi, les pics en SO_4^{2-} ne sont pas suivis par une augmentation de la teneur en NH_4^+ , ce qui indique que les particules mesurées pendant ces épisodes ont une origine acide marquée. Il faut également noter les pics particulièrement élevés en HAP (entre 0,3 et 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) que ces épisodes ont occasionné (Figure 17). Ces fortes teneurs en HAP, qui font partie de la matière organique, interviennent alors que la teneur en matière organique est faible, signifiant qu'ils en constituent une fraction particulièrement élevée lors de ces deux périodes. Ces caractéristiques confirment l'origine industrielle de ces particules, déjà soupçonnée à partir des pics en nombre, de la faible granulométrie (Cf. section II), et de la présence de SO_2 . L'orientation des vents précise également que l'origine probable d'une grande partie de ces particules est issue du complexe pétrochimique de Lavéra situé au sud-est du site de Fos/Carabins. Enfin, les caractéristiques physico-chimiques de ces épisodes (nombre très élevé, granulométrie très faible, acidité et carbone-suie importants, pics de HAP) vont également dans le sens d'une plus grande nocivité de ces particules pour la santé.

Enfin l'épisode du 25-27 représente la seule période de juin 2011 où un régime d'alternance de brises de mer et de brises de terre (brises thermiques) s'est établi. Il a duré 3 à 4 jours. Il est également témoin de pics très élevés en nombre de PM_{10} . Au niveau chimique, on peut constater la quasi absence de HAP pendant l'épisode, ce qui le distingue des deux épisodes précédents. En revanche, on peut observer une augmentation des teneurs en carbone-suie et en SO_4^{2-} dont les contributions augmentent nettement. La contribution relative en matière organique diminue mais reste plus importante que dans les 2 épisodes précédents obtenus par vent de sud (Figure 17). Il est très probable qu'on assiste, là encore, à une origine majoritairement industrielle des particules compte tenu de leur composition, de leur faible granulométrie (section II-3 Figure 13c) et de la corrélation avec des pics de SO_2 (section II-1 Figure 6). Les différences avec les précédents épisodes pourraient toutefois indiquer des origines différentes au moins en partie, ou encore un vieillissement plus important de ces masses d'air. Elles témoignent tout au moins de l'incidence de l'alternance des régimes de brises sur les caractéristiques physico-chimiques des particules.

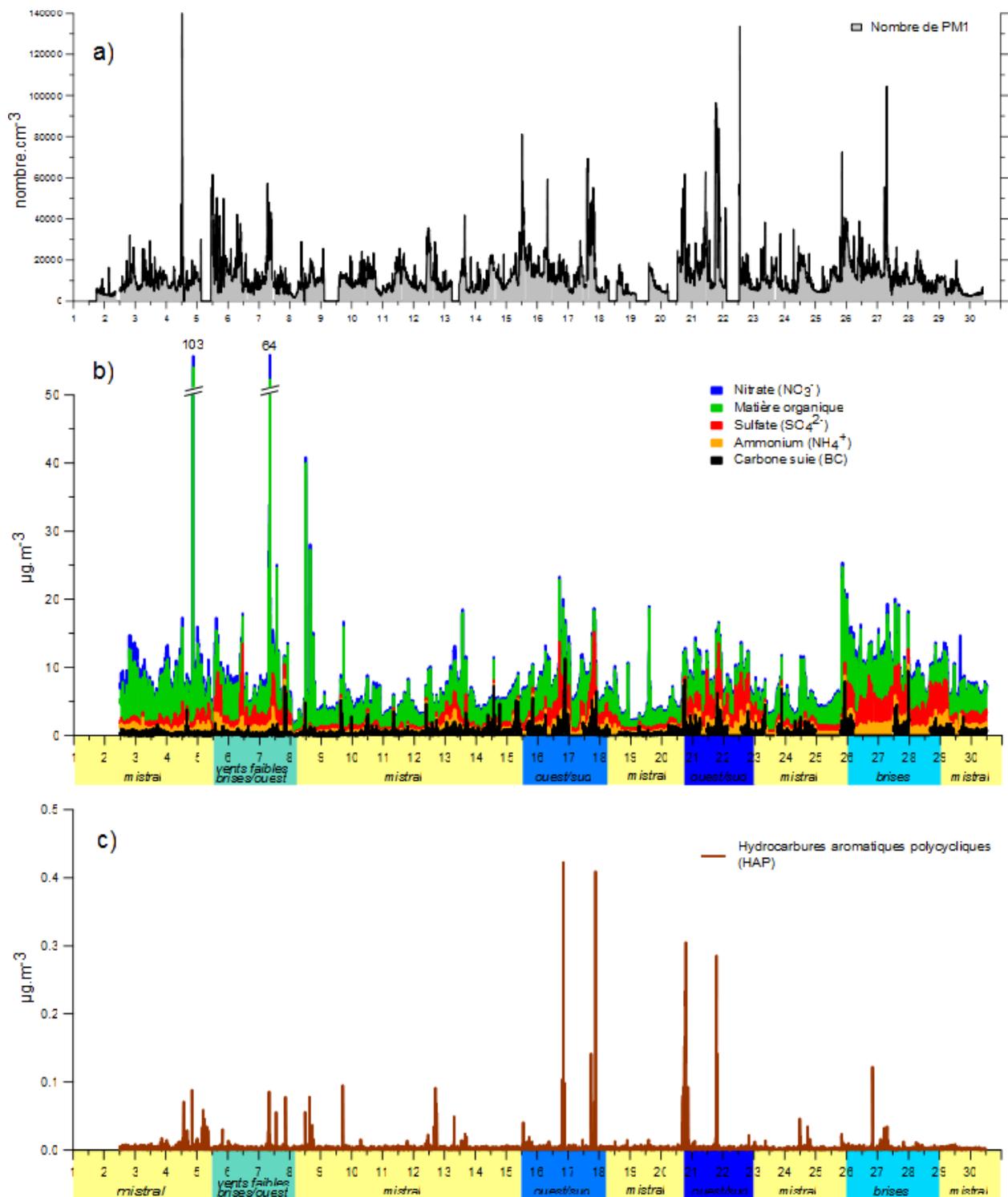


Figure 17. Evolution au cours du mois de juin 2011, a) du nombre de PM1, b) des concentrations en masse des principales espèces constituant ces PM1, et c) de la concentration totale en HAP dans ces PM1.

4. Métaux à Miramas

Dans le cadre de la campagne CAMESCOP, un appareil de prélèvements sur filtres destiné à l'analyse des métaux dans les particules a été placé sur le site de Miramas. Les filtres ont été prélevés sur des durées de 24 heures avec une tête de prélèvement sélectionnant les PM_{2,5}. En plus des analyses en métaux, les filtres ont été pesés pour avoir une information sur la masse de PM_{2,5} lors des périodes de prélèvement. Pour des raisons techniques, ces prélèvements ont été décalés par rapport aux autres mesures, ils ont débuté le 7 juin pour finir le 5 juillet 2011. L'ensemble des résultats figure en Annexe B.

Parmi les 14 éléments analysés, 7 n'ont jamais été détectés (Na, Ti, As, Ba, Cd, Cr, et Mn), et deux n'ont été détecté qu'une fois (Cu le 5 juillet, et Ni le 7 juin). Les éléments les plus abondants dans les particules collectées sont le calcium (moyenne : 1148 $\mu\text{g.m}^{-3}$, min - max : <600 - 1697 $\mu\text{g.m}^{-3}$), le fer (moyenne : 64 $\mu\text{g.m}^{-3}$, min - max : <25 - 188 $\mu\text{g.m}^{-3}$) et l'aluminium (moyenne : 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$, min - max : 24 - 80 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Ces éléments sont naturellement présents dans l'air, il est par conséquent très difficile d'en déterminer les sources. Ce sont notamment des constituants majeurs des sols et peuvent donc apparaître dans les particules d'origine terrigène. Dans le cadre de CAMESCOP, aucune corrélation particulière ou interprétation n'a pu être dégagée des résultats correspondant à ces trois éléments (Ca, Fe, Al).

Toutefois, deux éléments qui sont principalement émis par les activités humaines et notamment industrielles (Pb et V) ont pu être mesurés à plusieurs reprises pendant la campagne. Comme on peut le voir sur la Figure 18, les périodes où ces éléments ont été détectés correspondent aux périodes de pics en nombre de PM₁ identifiés à Fos/Carabins dans la section II-1-a (Figure 8), et à des régimes de vents de sud. De même que les pics en nombre de PM₁ n'étaient pas associés à ceux en masse de PM₁₀, ces périodes d'augmentations en Pb et V ne correspondent pas toujours à des pics en masse de PM_{2,5}. Il est intéressant de noter la concomitance entre les épisodes de pollutions en particules ultra-fines à Fos/Carabins et la détection de ces métaux à Miramas. Ces éléments sont principalement issus des activités industrielles, on peut donc supposer que la ville de Miramas est soumise aux mêmes masses d'air que la ville de Fos, ou du moins à des masses d'air similaires pendant le mois de juin 2011. Même si cela reste à confirmer par des mesures supplémentaires et sur de plus longues périodes, cela pourrait indiquer que les deux villes sont soumises à des problématiques similaires en termes de pollution de l'air et montrerait ainsi un aspect plus régional.

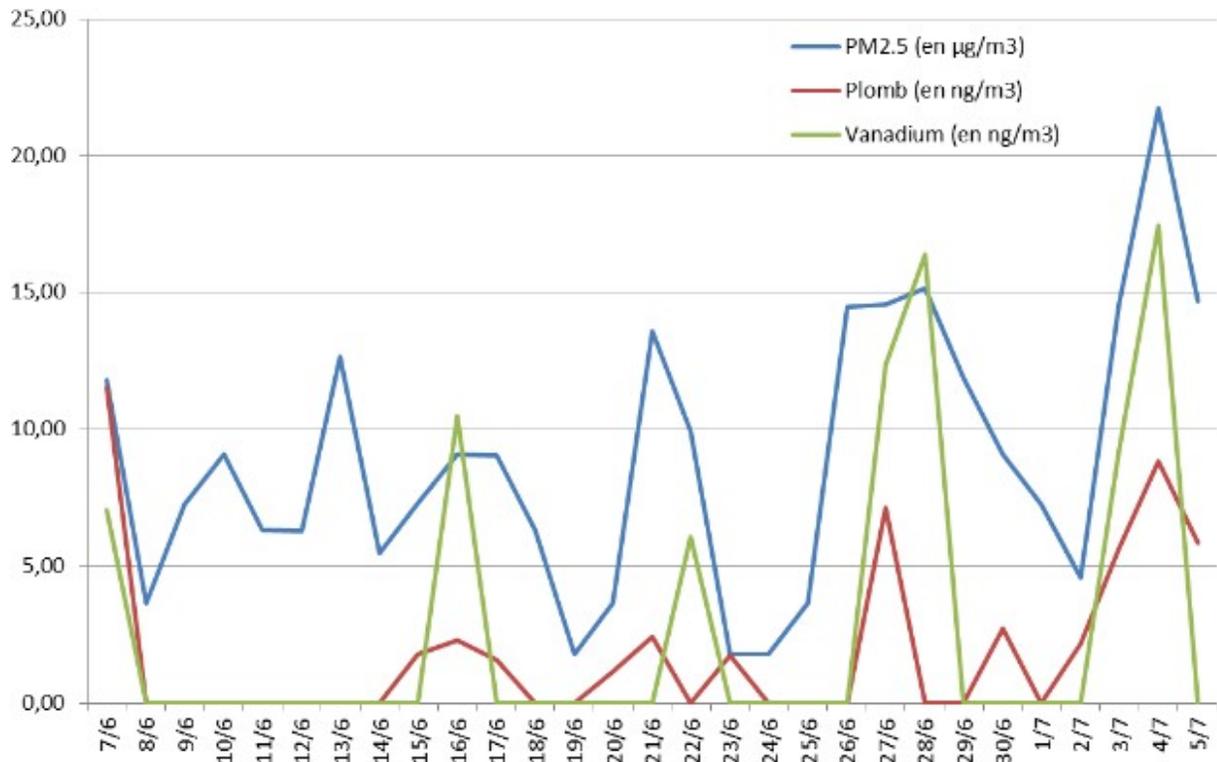


Figure 18. Évolution des concentrations en plomb (Pb) et en vanadium (V) dans les PM2,5 à Miramas au cours de la campagne CAMESCOP de juin 2011

Note : les PM2,5 sont exprimées en $\mu\text{g.m}^{-3}$, alors que les métaux sont exprimées en ng.m^{-3} , soit un facteur 1 000 moins élevé.

IV- COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

Les composés organiques volatils (COV) sont des espèces chimiques organiques qui se trouvent en phase gazeuse dans l'atmosphère. Il existe une multitude de COV, dont un seul est actuellement réglementé en France, le benzène. La majeure partie des COV émis dans l'air ambiant par les activités humaines sont des composés de type « hydrocarbure » (constitués uniquement de carbone et d'hydrogène), tels que des alcanes (propane, butane...), des alcènes (propène, butadiène...), et des composés aromatiques (benzène, toluène...). Les sources naturelles, notamment la végétation, émettent également des quantités importantes de COV. Ceux-ci sont principalement représentés par les terpènes et l'isoprène. Il faut noter que certains COV (isoprène, pinène...) peuvent être produits par les activités humaines et biogènes. A l'échelle planétaire, les émissions anthropiques sont faibles (environ 10 %) toutefois, à l'échelle locale ces contributions anthropiques peuvent être majoritaires. Enfin, de très nombreux COV sont des produits de réaction photochimique, avec l'ozone, les oxydes d'azote (NO_x), ou d'autres espèces oxydantes présentes dans l'air. Les composés produits sont alors des molécules oxygénées telles que des aldéhydes et cétones (formaldéhyde, acroléine, acétone...), des alcools (méthanol, propanol...), des acides (acide acétique...), des organonitrates. Nombre de ces molécules peuvent aussi être émises directement par les activités humaines ou des phénomènes naturels, ce qui montre la complexité des phénomènes mis en jeu dans l'atmosphère. De plus, la plupart des COV favorisent la production d'ozone, qu'ils soient d'origine humaine ou naturelle [Atkinson, 2000 ; Grange et al., 2007].

La présente étude se fonde principalement sur des mesures en continu de plusieurs dizaines de COV, dont un grand nombre de COV oxygénés, par spectrométrie de masse à ionisation par réaction de transfert de proton (PTR-MS). Afin de comparer les mesures réalisées en continu (1 mesure par minute) à Fos/Carabin, avec des mesures de bruit de fond régional, des canisters ont été placés sur le site de Miramas pour être analysés avec un PTR-MS. Il est important de noter que ce type d'appareil permet le suivi de fragments moléculaires qui peuvent correspondre à plusieurs composés différents. L'expérience et la littérature peuvent permettre d'identifier certains composés de façon fiable car ils sont les seuls (ou très majoritaires) à produire un fragment particulier. Toutefois, certains fragments sont plus difficiles à attribuer à un composé ou une classe de composés spécifiques, ce qui peut induire certaines ambiguïtés dans les résultats [de Gouw et Warneke, 2007]. En revanche, l'avantage est la capacité de cet instrument à mesurer un très grand nombre de fragments en temps réel et sur le terrain constituant permettant de suivre en continu l'évolution de la qualité de l'air. A titre de comparaison, les techniques conventionnelles nécessitant un prélèvement et une analyse en laboratoire, se contentent en général d'un prélèvement sur 12 ou 24 h. Les concentrations mesurées sont ainsi moyennées dans le temps, alors qu'on a pu voir que les évolutions des masses d'air peuvent être très rapides (parfois quelques minutes). Un tableau récapitulant l'ensemble des concentrations mesurées pendant

l'étude sur le site de Fos/Carabins, ainsi que la masse des fragments considérés est présenté en (Annexe C).

L'objectif ici a été d'obtenir une connaissance globale des COV présents dans l'air à Fos/Carabins, et de les relier à des paramètres tels que la météo, les concentrations en ozone et en particules. Il faut noter que l'appareil de mesure a connu des problèmes techniques en début de campagne, et les données ne sont disponibles qu'à partir du 17 juin.

1. Hydrocarbures

a) Composés aromatiques

- Aspect général

Le benzène est le seul COV soumis à une réglementation dans l'air ambiant. La concentration moyenne mesurée au cours de la campagne CAMESCOP est de 0,15 ppb_v, alors que la réglementation fixe un objectif de qualité à 0,63 ppb_v (soit 2 µg.m⁻³). Des niveaux similaires ont été mesurés lors de l'étude AIGRETTE en 2008 compris entre 0,2 et 0,4 ppb_v à Port-Saint-Louis, Fos et Istres [Saffre et Sabastia, 2009]. Par contre, AirPaca a mesuré une teneur moyenne en benzène de 0,44 ppb_v sur l'ensemble de l'année 2011, ce qui correspond mieux à ce qui peut être observé à proximité d'autres zones industrielles comme celle de Dunkerque par exemple [Roukos et al., 2009]. La faible concentration moyenne mesurée lors de la campagne CAMESCOP semble donc indiquer que les épisodes de pollution étudiés sont restés limités même lors de la deuxième quinzaine du mois de juin 2011 (période de fonctionnement du PTR-MS). En plus du benzène, le PTR-MS a permis de suivre les concentrations d'autres composés aromatiques comme le toluène, les C2-benzènes¹, les C3-benzènes, les C4-benzènes et le naphthalène² [de Gouw et Warneke, 2007].

Les teneurs en toluène montrent une forte corrélation avec les concentrations en C2-benzènes, C3-benzènes, C4-benzènes, avec des coefficients de corrélation R² compris entre 0,76 et 0,95³. On peut donc considérer que les variations de toluène sont représentatives des variations de l'ensemble de ces composés. L'évolution de la concentration en benzène présente une moins bonne corrélation avec ces composés (0,39 < R² < 0,45). De la même façon, la corrélation entre le benzène et le toluène est faible (R² < 0,55), ce qui s'explique par sa moindre réactivité. Enfin le

¹ Les C2-benzènes regroupent les 3 isomères de xylènes et l'ethyl-benzène, impossibles à distinguer par le PTR-MS. Notons que ces 4 composés constituent avec le benzène et le toluène les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes).

² Le naphthalène (ou naphthaline) est le plus petit des HAP. Il est le seul à se retrouver majoritairement en phase gazeuse. Les autres HAP, plus lourds, sont principalement présents en phase particulaire.

³ Le coefficient de corrélation R² est une méthode mathématique d'évaluer statistiquement la corrélation entre deux paramètres. Plus il est proche de 1, plus la corrélation est grande, et un coefficient de corrélation proche de 0 indique l'absence de corrélation entre deux paramètres. Dans les conditions de mesure des COV lors de CAMESCOP, on peut parler de corrélation entre deux paramètres à partir de R² = 0,7 environ.

naphtalène ne montre aucune corrélation particulière avec les autres espèces aromatiques, il semble donc avoir une origine ou une chimie spécifique. .

La Figure 19 montre l'évolution des concentrations de ces composés aromatiques pendant la deuxième quinzaine de juin 2011, avec en parallèle les concentrations en NO_x, SO₂ et en nombre de PM1. Comme pour les NO_x, le SO₂ et le nombre de PM1, ces hydrocarbures présentent des pics de concentrations coïncidant avec les périodes de vent de sud et d'ouest (20-23 juin), comme par régime de brises (26-29 juin). L'ensemble de ces COV montrent des concentrations significativement plus faibles par mistral.

Le naphtalène montre un pic très intense (presque 1 ppb_v) l'après-midi du 20 juin, lors de la fin d'un régime de mistral et sa bascule en vent d'ouest. Associé à un pic en nombre de PM1 (environ 60 000 particules.cm⁻³) présentant une forte concentration en HAP (Figure 17), ainsi qu'un pic de SO₂ (20 µg.m⁻³) et un pic de NO_x (également 20 µg.m⁻³), il marque le début d'un épisode de pollution en PM1 et en COV particulièrement intense qui se prolonge tant que le vent se maintient au sud ou à l'ouest jusqu'au 23 juin et la reprise du mistral. La composition chimique des PM1 montre également un fort pic de HAP. Les maxima en benzène et dérivés (représentés par le toluène) interviennent plusieurs heures après celui en naphtalène, ce qui peut éventuellement traduire des origines différentes.

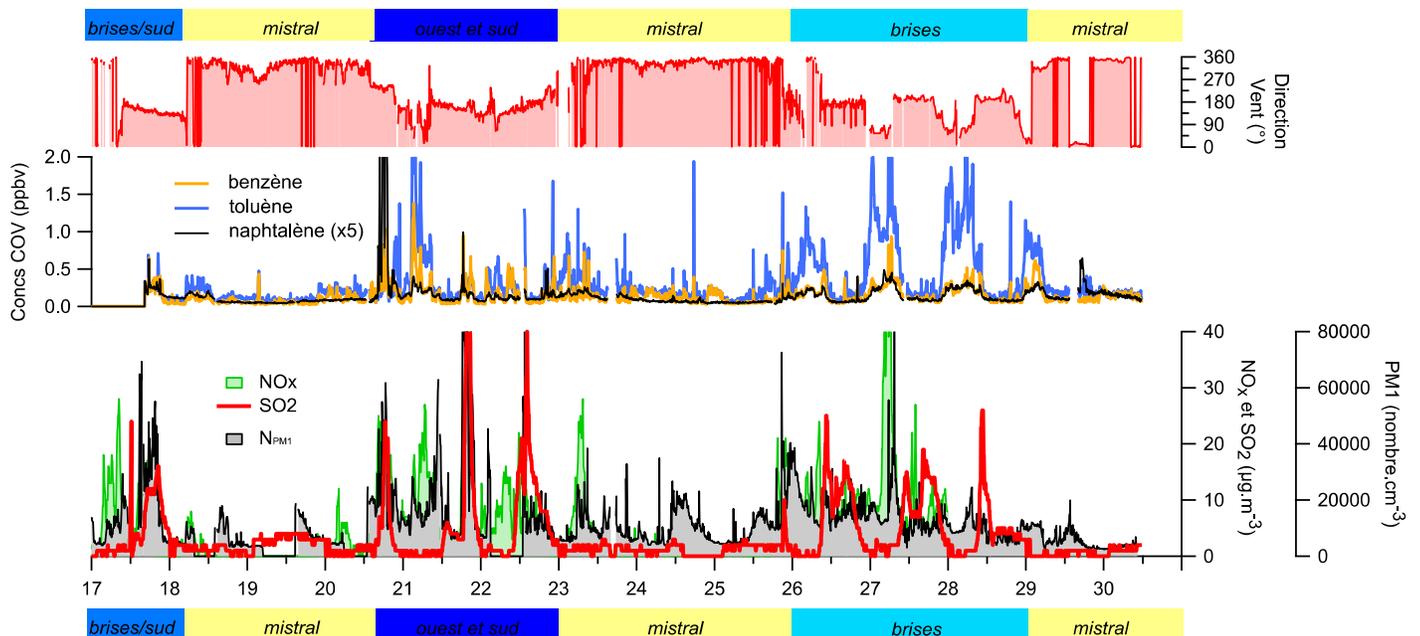


Figure 19. Évolution des concentrations en benzène, toluène, et naphtalène au cours de la campagne CAMESCOP (fragments m/z 79, m/z 93, et m/z 129, respectivement). En parallèle sont indiqués la direction du vent (en haut) et les régimes associés. Le nombre de PM1 est indiqué en dessous, avec les teneurs en NO_x et SO₂. (données NO_x et SO₂ : AirPACA)

- Période de brises

La période de brises thermiques ressort de manière très nette sur l'évolution des concentrations en COV de type hydrocarbures aromatiques, avec des élévations très marquées la nuit (brise de terre), et des concentrations basses en journée (Figure 19). Il est particulièrement intéressant de noter que ces alternances jour-nuit sont en opposition avec celle du SO_2 dont les élévations de concentrations ont lieu la journée par brise de mer. Enfin, PM_{10} et NO_x présentent une augmentation générale de leurs niveaux avec notamment des pics très intenses en nombre de PM_{10} , mais ne semblent pas marqués par l'orientation de la brise. On a donc des brises de mer (vent de secteur sud) qui présentent des teneurs élevées en SO_2 , NO_x et PM_{10} , mais peu d'hydrocarbures aromatiques (benzène et ses dérivés, naphthalène), et des brises de terre (vent faible de secteur nord) qui apporte des aromatiques ainsi que NO_x et des PM_{10} mais pas de SO_2 .

A l'heure actuelle, l'hypothèse qui semble la plus plausible pour expliquer cette singularité serait un apport des émissions de Lavéra par brise de mer, et une contribution des dépôts pétroliers par brise de terre. L'absence d'hydrocarbures aromatiques dans la contribution de Lavéra par brise de mer pourrait être expliquée par une forte réactivité en journée, accentuée par les conditions estivales chaudes et ensoleillées. Cette réactivité photochimique accélérerait la dégradation des hydrocarbures aromatiques et expliquerait ainsi leur absence dans les mesures à Fos/Carabins. Par brise de terre, l'absence de SO_2 associé aux COV serait due à des émissions des dépôts pétroliers qui sont exemptes de SO_2 .

Lors des périodes de brises de terre, le rapport toluène/benzène (T/B) est plus élevé que par brises de mer, passant d'environ 5 à 1,5 (Figure 20). La réactivité du toluène étant supérieure à celle du benzène [Atkinson, 2000 ; AirPaca, 2004], des rapports élevés sont représentatifs de masses d'air jeunes n'ayant pas encore subi de transformations photochimique. Ce mécanisme serait cohérent avec des rapports T/B nocturnes élevés en provenance des dépôts pétroliers la nuit et des rapports T/B diurnes plus proches de 1 pour les émissions de Lavera. A titre indicatif, la moyenne du rapport toluène/benzène au cours de la campagne CAMESCOP a été de 2,2 (mini 0,3 - maxi 5,9). En 2008, l'étude AIGRETTE [Saffre et Sabastia, 2009] avait

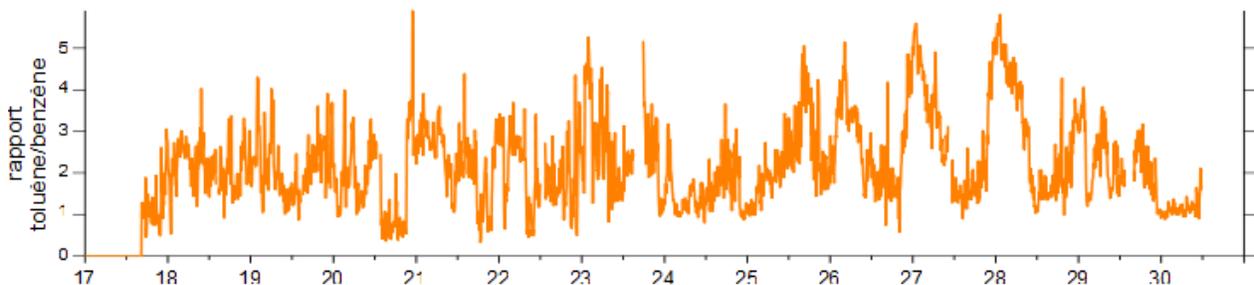


Figure 20. Évolution du rapport toluène/benzène (T/B) au cours de la deuxième quinzaine de juin 2011 à Fos/Carabins.

déjà fait état de rapports T/B aussi élevés en hiver ($T/B = 5,4$) par des prélèvements passifs, en revanche l'été avait montré un rapport $T/B = 1,6$ sur un site localisé à proximité de l'Ecole de Police de Fos⁴.

L'augmentation des concentrations de NO_x en cas de brises de terre est difficile à expliquer par des émissions liées aux dépôts pétroliers car les oxydes d'azote sont principalement formés lors de processus de combustion. Peut-être s'agit-il d'une origine plus lointaine liée à des activités anthropiques continentales.

b) Alcanes et alcènes

Les signaux correspondant à des fragments de type alcène ont également été suivis et certains sont rapportés ici (propène m/z 43, butène m/z 57, butadiène m/z 55). Ces signaux peuvent être dus à la présence de ces composés eux-mêmes, mais ils peuvent être parasités par d'autres hydrocarbures (alcènes et alcanes de plus grande taille notamment). L'importance de la contribution parasite est difficile à évaluer, en particulier dans une zone industrielle où une très large variété de composés peut être émise. Les signaux obtenus doivent donc être considérés comme représentatifs d'une classe d'hydrocarbures et ne doivent pas être attribués à des composés spécifiques comme le propène, le butène ou le butadiène. Les alcènes sont très majoritairement émis par les activités humaines, notamment de combustion mais aussi par simple évaporation de produits pétroliers. Ces composés sont surveillés par les associations agréées de surveillance (AASQA) qui réalisent

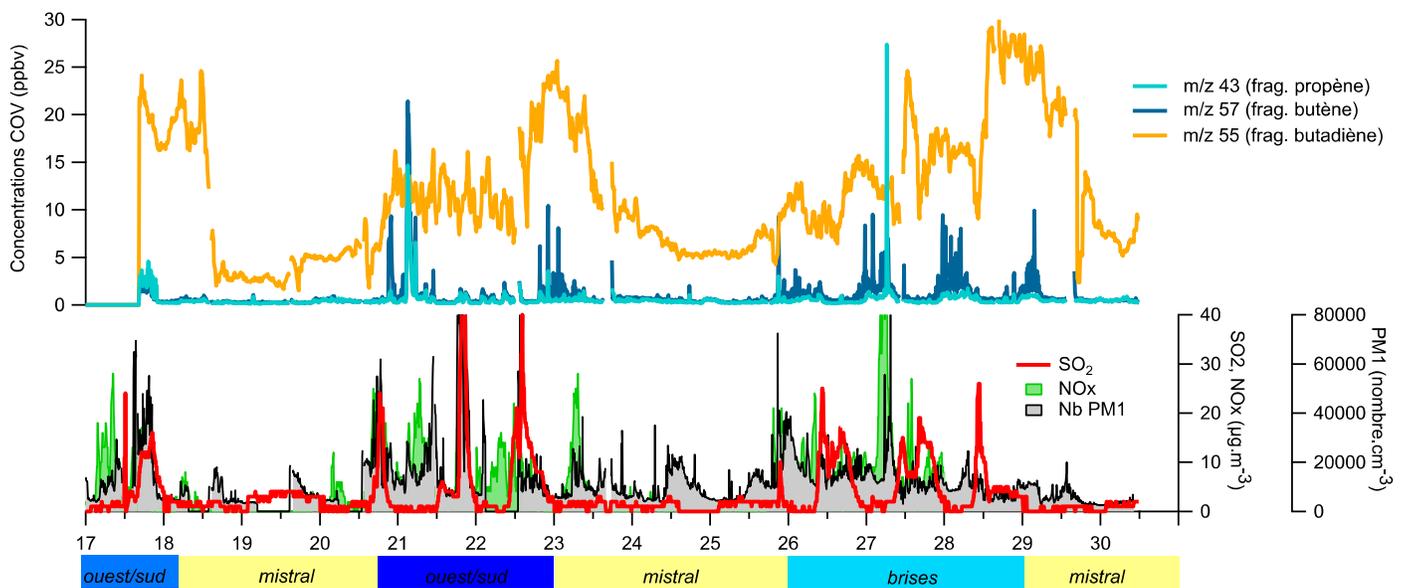


Figure 21. Évolution des concentrations de COV de type hydrocarbures (fragments m/z 43, m/z 57, et m/z 55). En parallèle, figurent le nombre de PM_{10} , et les teneurs en NO_x et SO_2 (données AirPaca Fos/Carabins).

⁴ Prélèvements d'hiver effectués du 18/02/2008 au 05/03/2008 à l'Ecole de Police de Fos sur charbon actif, analyse par chromatographie en phase gazeuse, prélèvements d'été effectués du 07/07/2008 au 24/07/2008 [Saffre et Sabastia 2009].

généralement des prélèvements ponctuels dans des canisters qui sont ensuite analysés en laboratoire, où plusieurs dizaines de molécules sont identifiées. L'analyse par PTR-MS présentée ici pour ces hydrocarbures fournit donc une meilleure résolution temporelle (un point toutes les 5 minutes, contre plusieurs heures par canister), mais ne permet pas d'identifier individuellement les composés. Les noms associés aux fragments permettent de visualiser les structures des molécules, mais ne peuvent pas être attribués à un composé particulier.

Les résultats obtenus fin juin 2011 au cours de la campagne CAMESCOP sont présentés dans la Figure 21, avec pour rappel les teneurs en SO₂, NO_x et nombre de PM1. En ce qui concerne les fragments m/z 43 et m/z 57 (fragments propène et butène), on peut constater que les variations des concentrations coïncident avec celles du toluène notamment (Figure 19). Cette observation suggère que ces diverses molécules proviennent des mêmes sources. De façon générale, le fragment m/z 57 est plus abondant pendant les périodes d'élévation des niveaux d'hydrocarbures. Les exceptions du 21 et 27 juin qui correspondent aux pics les plus intenses pour le fragment du propène (m/z 43) sont toutefois difficiles à interpréter.

2. Photochimie et COV

a) Isoprène et terpènes

L'isoprène et les monoterpènes (pinène notamment) sont les principaux composés émis par la végétation (de l'ordre de 85 % en France, Luchetta et Torres, 2000), mais il est important de rappeler que les activités humaines peuvent également produire ces molécules [Watson et al., 2001 ; Song et al., 2007]. L'isoprène est le COV le plus abondant dans l'atmosphère de Fos/Carabins, son fragment obtenu par PTR-MS peut donc être attribué de manière fiable. Les sesquiterpènes sont à priori exclusivement émis par la végétation. Ces composés sont très réactifs. Ils réagissent avec l'ozone, les NO_x, et les espèces radicalaires et ces réactions sont favorisées par l'action du soleil. Les produits de réactions (appelés COV secondaires) sont moins volatiles que les produits parents et contribuent ainsi à la formation de particules [Atkinson, 2000].

- Isoprène et méthylvinylcétone/méthacroléïne (MVK/MACR)

L'isoprène fait partie des COV dits primaires, directement émis par les plantes, ou par certaines activités humaines (notamment l'industrie pétrochimique). Il réagit rapidement dans l'air pour former des composés comme la méthylvinylcétone et méthacroléïne (MVK et MACR), qui sont les COV secondaires caractéristique de l'isoprène [Carter, 1996]. Ces deux composés forment un même fragment en PTR-MS, et ne peuvent donc pas être identifiés séparément. On estime en revanche qu'il n'y a pas d'interférences avec d'autres composés [de Gouw et Warneke, 2007].

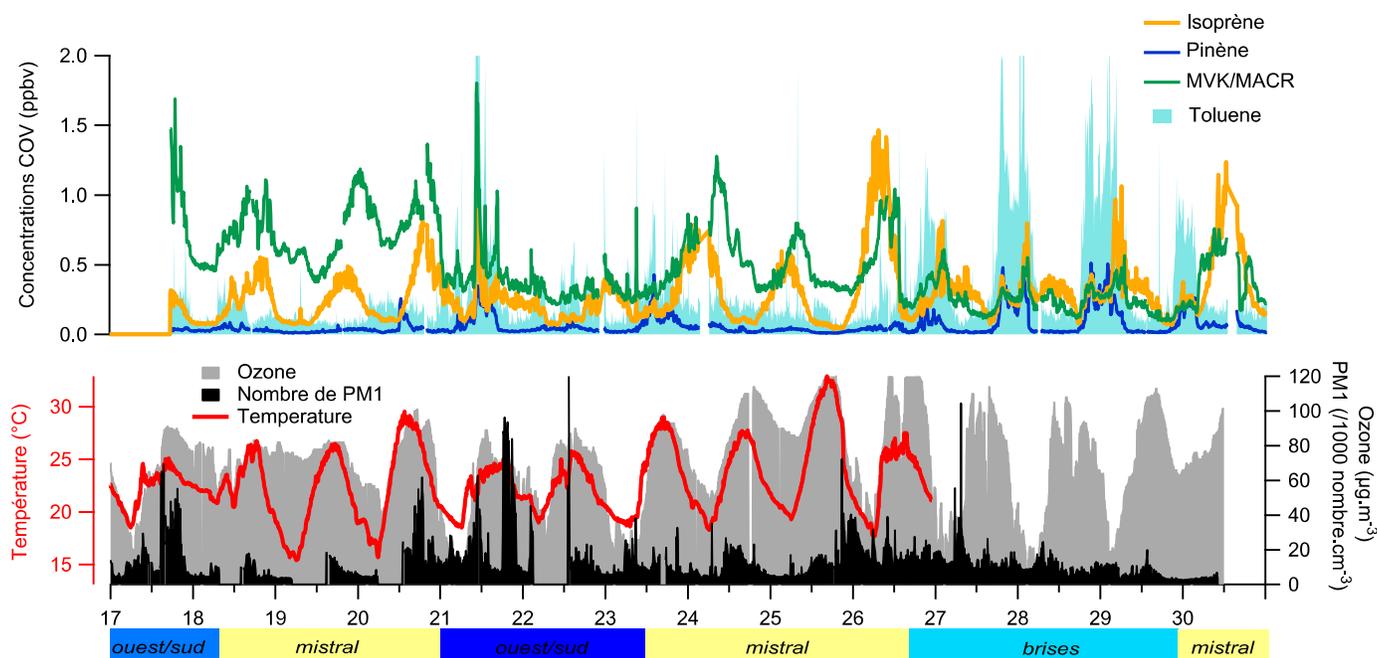


Figure 22. Évolution des concentrations des fragments correspondant à l'isoprène, le pinène, MVK/MACR, et le toluène (fragments m/z 69, m/z 137, m/z 71 et m/z 93, respectivement). En parallèle figurent les évolutions en ozone (données AirPaca Fos/Carabins), en température, et en nombre de PM1.

Sur la Figure 22, on peut voir l'évolution temporelle des deux principaux composés émis par la végétation, l'isoprène et les monoterpènes. L'isoprène montre des variations journalières avec des maxima en milieu d'après-midi et des minima la nuit, ce qui correspond à une hypothèse de production naturelle de l'isoprène sous l'action de l'ensoleillement et de la température. Ces variations sont donc logiquement corrélées avec les températures et les concentrations d'ozone, dont la production est également favorisée par l'ensoleillement (Figure 22). Toutefois, des pics d'isoprène interviennent également hors période d'ozone par régime de sud et de brises, les 21, 26, 27, et 28 juin notamment, suggérant une contribution industrielle, au moins pendant ces épisodes.

Les variations d'isoprène sont également corrélées avec celles du signal correspondant aux composés méthylvinylcétone/méthacroléine (MVK/MACR) (Figure 22). On constate un léger décalage dans le temps entre les pics d'isoprène et de MVK/MACR lors des épisodes photochimiques des 19, 23, 24, et 25 juin ces derniers apparaissant quelques heures l'isoprène. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse que le MVK/MACR est produit par transformation de l'isoprène [Guo et al., 2012]. Toutefois on retrouve aussi des pics de MVK/MACR simultanés avec ceux de l'isoprène notamment hors des pics d'ozone mentionnés précédemment (21, 26, 27, et 28 juin), ce qui suggère la participation de sources anthropiques.

- Monoterpènes

L'évolution temporelle de la concentration des monoterpènes (pinènes, limonène...) a des points communs avec l'évolution des concentrations du toluène (Figure 22). La concentration des monoterpènes est également corrélée aux autres terpénoïdes suivis pendant l'étude, ce qui est cohérent avec les origines communes de ces composés dont certains sont des produits d'oxydation de ces monoterpènes (nopinone, pinonaldéhyde, voir Annexe D). La présence des terpènes est observée uniquement en l'absence d'ozone. Leurs fortes réactivités vis-à-vis des oxydants atmosphériques (ozone, radicaux...) explique ce phénomène [Atkinson, 2000]. La réaction des terpènes peut entraîner la formation d'isoprène, ce qui explique une partie de l'augmentation de sa concentration en journée conjointement à l'augmentation d'ozone et à la disparition des terpènes.

Enfin, les monoterpènes sont corrélés avec la plupart des composés aromatiques d'origine anthropique (toluène, xylène, propylbenzène), indiquant là encore la possible contribution des activités industrielles.

b) Principaux COV secondaires

Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, et la méthylvinylcétone (MEK) font partie des principaux COV secondaires. Ces composés sont très présents dans l'air intérieur (souvent plus concentrés qu'à l'extérieur). Dans l'air extérieur, ils sont issus de l'oxydation de nombreux composés comme les hydrocarbures, les terpènes ou l'isoprène mais peuvent aussi être des polluants primaires produits par les activités anthropiques (industrie, transport, combustion du bois...).

L'évolution de leurs concentrations est présentée sur la Figure 23, avec pour indication le suivi de la teneur en toluène, en ozone, en nombre de PM₁, et en température. Le formaldéhyde a une évolution similaire à celle de l'ozone notamment par mistral, ce qui confirme sa nature secondaire et l'importance des processus photochimiques dans sa formation.

Lors de la période de brises (26 au 29 juin), on retrouve les variations en créneaux comparables aux hydrocarbures pour la MEK et l'acétaldéhyde. L'évolution des teneurs en formaldéhyde n'est pas aussi marquée pendant ces 4 jours de brises, mais elle n'est plus du tout corrélée avec l'ozone et présente des pics en fin de matinée. Ces pics qui interviennent de manière relativement systématique en fin de matinée semblent associés au changement de régime de brise (passage de la brise de terre à la brise de mer). Cela pourrait témoigner de l'arrivée brutale d'une masse d'air d'origine humaine qui s'est déplacée vers la mer dans un premier temps où elle a subi une oxydation et des réactions photochimiques, et qui lors du changement de brise a été renvoyée vers la terre et notamment le site de Fos/Carabins. Cette interprétation reste à confirmer, même si elle a déjà été évoquée lors de l'étude FORMES à Marseille en juillet 2008 [Jaffrezo et Marchand, 2010].

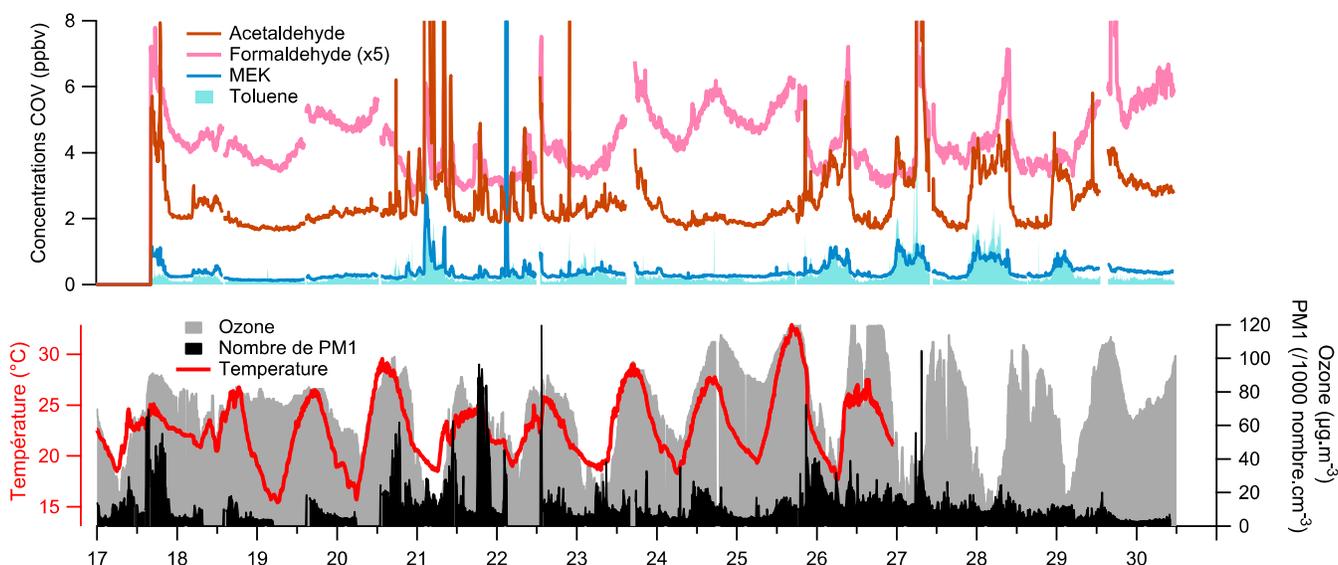


Figure 23. Évolution des concentrations d'acétaldéhyde, de formaldéhyde, MEK, et toluène (fragments m/z 45, m/z 31, m/z 73, et m/z 93, respectivement). En parallèle figurent les suivis de température, d'ozone (données AirPaca Fos/Carabins) et du nombre de PM1.

3. Comparaison avec les prélèvements de COV à Miramas

Afin de permettre des comparaisons avec un lieu plus éloigné des sources industrielles et plus représentatif d'un bruit de fond régional, des canisters ont été installés pour prélever de l'air sur le site de Miramas (voir Chapitre I). L'air est prélevé pendant plusieurs heures, puis les canisters sont transportés et rapidement analysés par l'appareil installé à Fos pour les mêmes fragments de COV. Si la méthode de prélèvement diffère, la technique d'analyse est identique et on peut comparer directement les signaux mesurés. Les principaux COV abordés précédemment ont été suivis, et sont comparés avec les prélèvements réalisés à Miramas. Afin d'avoir des jeux de données comparables, les interprétations et représentations suivantes sont effectuées en moyennant les mesures à Fos sur des pas de temps comparables aux prélèvements à Miramas. Il faut noter que seuls 7 prélèvements ont été réalisés à Miramas, du 21 au 29 juin 2011.

a) Hydrocarbures

Contrairement à ce qui pouvait être attendu, les teneurs en hydrocarbures sont nettement plus élevées à Miramas qu'à Fos, avec des teneurs 2 fois plus élevées pour les BTEX, comme le montre la Figure 24a pour le benzène et le toluène. L'écart atteint même un facteur 5 pour les fragments de type butène (m/z 57) et propène (m/z 43), représentatifs des alcanes et alcènes en général. Sur la Figure 24a, on peut observer que ces écarts sont observés par vent de sud ou de brise, mais que les niveaux sont pratiquement égaux par mistral. Plusieurs hypothèses peuvent être émises, comme une influence du trafic routier à Miramas, ou encore la présence ou l'addition de sources plus éloignées comme La Mède qui n'impacteraient pas autant

à Fos. Malheureusement, l'absence de prélèvements de nuit à Miramas ne permet pas l'interprétation lors de l'alternance de brises à partir du 26 juin.

Le rapport toluène/benzène, permet en principe de caractériser l'âge d'une masse d'air anthropisée. Une masse d'air contenant une part importante de toluène par rapport au benzène (rapport T/B) a donc a priori moins réagi qu'une masse d'air où la part de benzène est plus élevée. A Miramas, ce rapport est relativement stable sur la période étudiée (T/B = 2,4 en moyenne), évoluant entre 1,8 et 2,8. À Fos/Carabins, il est légèrement plus faible (T/B = 1,8) sur les mêmes périodes qu'à Miramas en journée. Par ailleurs, les mesures d'AirPaca à Fos/Carabins (3 prélèvements ponctuels de 3 heures en après-midi, mai-juin 2011) indiquent des rapports toluène/benzène compris entre 0,8 et 2,6 montrant là encore que des rapports T/B supérieurs à 3 témoignent d'une origine ou d'un phénomène particulier.

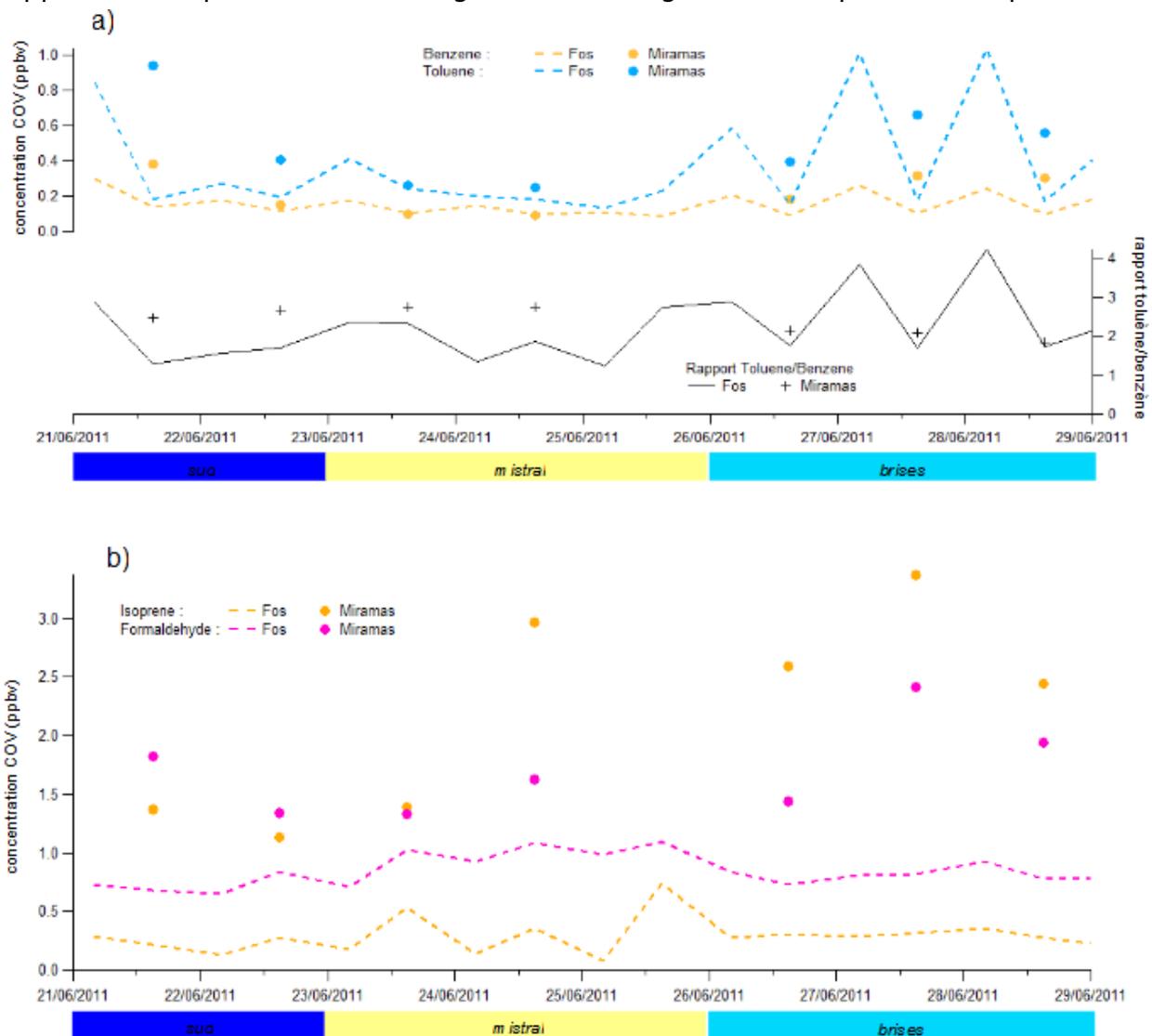


Figure 24. Évolution à Miramas et Fos en juin 2011 des concentrations de a) benzène (m/z 79), toluène (m/z 93), et du rapport toluène/benzène, et b) d'isoprène (m/z 69) et de formaldéhyde (m/z 31).

b) Autres COV

Parmi les nombreux COV étudiés, pratiquement tous ont des concentrations moyennes plus élevées à Miramas qu'à Fos. Le DMS est l'un des seuls à montrer un niveau supérieur à Fos (0,26 ppb_v contre 0,20 ppb_v à Miramas), ce qui atteste qu'une part significative de ce composé serait d'origine marine.

Les concentrations d'isoprène et de formaldéhyde sont présentées sur la Figure 24b, afin d'illustrer les niveaux nettement plus élevés rencontrés à Miramas pendant la période d'étude. Cette observation est particulièrement vraie pour l'isoprène dont les produits d'oxydation sont également plus élevés à Miramas. Les sources naturelles de l'isoprène, à priori plus nombreuses à Miramas qu'à Fos (présence de forêts plus importante), sont probablement responsables de ces écarts qui sont d'autant plus forts que le niveau d'ozone est élevé, comme c'est le cas à partir du 24 juin. Une présence de COV plus importante entraîne nécessairement une augmentation des COV secondaires tels que le formaldéhyde comme on peut le constater sur la Figure 24b, toutefois la participation d'autres sources ne peut être exclue.

CONCLUSIONS

La campagne de mesure des composés organiques volatils et de particules (CAMESCOP) s'est attachée à fournir une vision précise et très complète de la physico-chimie de l'air mesurée au sein d'un quartier résidentiel (Les Carabins) de la ville de Fos-sur-Mer pendant un mois d'été, avec des moyens de pointe sur un très grand nombre de paramètres. Même si le mois de juin 2011 s'est montré peu favorable à l'accumulation des polluants atmosphériques sur le site d'étude, on a pu assister à des phénomènes météorologiques variés permettant de mieux connaître l'exposition de population à ces polluants.

Il en ressort notamment que la mesure en masse des PM10 ne permet pas d'appréhender l'exposition de la population aux particules ultrafines, de taille inférieure à 0,1 μm . Les pics en nombre de PM1 sont mieux corrélés que les PM10 avec la présence de SO_2 suggérant ainsi une origine industrielle des particules ultrafines. Ces pics interviennent quand le vent provient du secteur sud englobant la plupart des sites industriels de la région (Fos et Lavéra notamment).

Les caractéristiques des particules lors des pics de concentration en nombre de PM1 orientent vers une origine industrielle. Ces pics interviennent de manière très soudaine, sur des gammes restreintes de tailles de particules fines. La composition chimique de ces particules est très variée, révélatrice de la complexité des phénomènes et du nombre important de sources impliquées, mais montre souvent des teneurs élevées en sulfates, en carbone-suie, ou en HAP. Ils sont aussi associés à des pics de COV élevés, notamment des hydrocarbures mais aussi à la plupart des autres COV suivis. Par mistral, au contraire, on trouve une chimie des PM1 assez stable dans le temps et dominée par la matière organique.

Comme la plupart des paramètres suivis ici, les COV montrent des évolutions brusques, qui ont pu être révélées grâce au matériel utilisé fonctionnant avec un pas de temps court (1 mesure par minute). L'étude montre peu de corrélation entre COV et présence de SO_2 , contrairement aux attentes, notamment par période de brises. Les COV montrent par ce type de régime de vents des élévations lors des brises de terre, suggérant une possible participation des dépôts pétroliers situés au nord de Fos/Carabins.

La ville est donc exposée à une grande variété de polluants atmosphériques dès qu'elle rencontre des conditions de vents autres que le mistral. Toutefois, par mistral les niveaux de particules ultrafines restent conséquent, notamment en raison des processus photochimiques. Il semble essentiel de poursuivre les efforts de caractérisation physico-chimique des polluants sur la ville de Fos, en particulier en ce qui concerne le nombre et la taille des particules qui sont un complément indispensable aux mesures de surveillance actuelles. Cela permettrait de mieux appréhender leur impact sur l'environnement et la santé. D'autre part, la grande complexité observée dans la composition chimique des PM1 et des COV nécessite une meilleure compréhension afin d'en mesurer les éventuels effets, passant

notamment par une connaissance de leurs sources et de leurs contributions dans les zones habitées du pourtour de l'Étang de Berre et de la ZIP de Fos. Enfin, l'introduction de suivis sur un plus long terme sera également primordiale afin de pouvoir mieux appréhender les variations saisonnières, ou de vérifier les hypothèses avancées pendant la campagne CAMESCOP limitée dans le temps au mois de juin 2011.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

➤ *En français*

AirPaca. Etude exploratoire, surveillance des composés organiques volatils. (2004) 47p.

<http://www.AirPaca.org/publications-AirPaca.html>

Billet S., Abbas I., Le Goff J., Verdin A., Andre V., Cazier F., Sichel F., Shirali P., et Garçon G. Génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface d'un aérosol urbano-industriel (PM_{2,5}). *Pollution Atmosphérique* 201 (2009) 91-101.

Boisot O. Caractérisation du climat local sur le territoire du SAN Ouest-Provence et application aux études de la qualité de l'air. *Rapport de stage Master 2, Université de Toulon - Institut Écocitoyen* (2012) 84 p.

<http://www.institut-ecocitoyen.fr/spip.php?article119>

CE (Commission Européenne). Stratégie thématique sur la pollution atmosphérique (Programme CAFE). *Communication de la commission au conseil et au parlement européen COM(2005) 446* (2005) 15 p.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0446:FIN:FR:PDF>

Declercq C., Pascal M., Chanel O., Corso M., Ung A., Pascal L., Blanchard M., Larrieu S., et Medina S. Impact sanitaire de la pollution atmosphérique dans neuf villes françaises. Résultats du projet Aphekom. *Rapport InVS* (2012) 33 p.

<http://www.invs.sante.fr>

Dron J. Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem, application aux aérosols organiques atmosphériques. *Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille* (2008) 248 p.

<http://gsite.univ-provence.fr/gsite/document.php?pagendx=6836&project=lcp-ira>

El Haddad I. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique, méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. *Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille* (2011) 398 p.

<http://gsite.univ-provence.fr/gsite/document.php?pagendx=11636&project=lcp-ira>

GPMM (Grand Port Maritime de Marseille-Fos). Infos Clé (2012).

http://www.marseille-port.fr/presse/infos_cles/gpmm_infos_cle_2012.pdf

Grange D., Host S., et Gremy I. Les composés organiques volatils (COV). Etat des lieux : définition, sources d'émissions, exposition, effets sur la santé. *Rapport technique ORS Ile de France* (2007) 127 p.

<http://www.ors-idf.org/index.php/environnement-et-sante>

Jaffrezo J.-L., et Marchand N. FORMES : Fraction organique des aérosols,

méthodologie d'estimation des sources. *Rapport Scientifique, programme PRIMEQUAL (2010)* 99 p.

<http://gsite.univ-provence.fr/gsite/document.php?pagendx=10529&project=lcp-ira>

Kelly F. Influence de la taille, la source et la composition chimique sur les effets sanitaires des particules. *Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire (InVS) 1-2 (2013)* 9-12.

<http://www.invs.sante.fr/beh>

Luchetta L., et Torres L. Emission des principaux composés organiques volatils biogéniques en France. *Pollution atmosphérique 167 (2000)* 387-412.

Météo-France. Observations, relevés et normales de la station d'Istres en juin 2011. *Site internet Météo-France consulté en 2011 (2011)*.

http://climat.meteofrance.com/chgt_climat2/climat_france

Pakulic C. Bilan annuel de la qualité de l'air 2010. *Rapport technique Aifobep (2010)* 35p.

<http://www.AirPaca.org/publications-AirPaca.html>

Pakulic C. Bilan annuel de la qualité de l'air 2011. *Rapport technique AiPaca (2011a)* 35 p.

<http://www.AirPaca.org/publications-AirPaca.html>

Pakulic C. Etude exploratoire autour des rejets de la cokerie du site d'ArcelorMittal. *Rapport technique AirPaca (2011b)* 34 p.

<http://www.AirPaca.org/publications-AirPaca.html>

Pascal L., Stempfelet M., Gorla S., Lasalle J., Pascal M., et Declercq C. Pollution atmosphérique et hospitalisations pour pathologies cardiovasculaires, respiratoires et pour cancers, dans le secteur de l'Etang de Berre, 2004-2007, France. *Rapport InVS (2011)* 65 p.

<http://www.invs.sante.fr/Publications-et-outils/Rapports-et-syntheses>

Pascal L., Medina S., Pascal M., Corso M., Ung A., et Declercq C. Effets sanitaires de la pollution de l'air, bilan de 15 ans de surveillance en France et en Europe. *Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire (InVS) 1-2 (2013)* 3-8.

<http://www.invs.sante.fr/beh>

Saffre A.-S., et Sabastia C. AIGRETTE Phase 3, Investigations et résultats relatifs à la qualité de l'air sur le territoire du SAN Ouest Provence. *Rapport technique BRGM RP-57277-FR (2009)* 167 p.

<http://www.brgm.fr/publication/pubDetailRapportSP.jsp?id=RSP-BRGM/RP-57277-FR>

SIRSéPACA (Système d'Information Régional en Santé de l'ORS PACA). Indicateurs statistiques thématiques et cartographies. *Système d'information régional en santé de l'ORS PACA (2012)*.

<http://www.sirsepaca.org/index.php>

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

Tsikopoulos A., Ying C., et Wallaert B. Effets de la pollution environnementale sur le développement des maladies allergiques, mécanismes immunologiques impliqués. *Air Pur 71 (2007)* 5-9.

<http://www.appa.asso.fr/national/Pages/article.php?art=8>

➤ *En anglais*

Aphekom. Improving knowledge and communication for decision making on air pollution and health in Europe. *Summary report of the Aphekom project 2008-2011 (2011)*.

<http://www.aphekom.org/web/aphekom.org/publications>

Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment 34 (2000)* 2063 - 2101.

Ballester F., Medina S., Boldo E., Goodman P., Neuberger M., Iñiguez C., and Künzli N. Reducing ambient levels of fine particulates could substantially improve health: a mortality impact assessment for 26 European cities. *Journal of Epidemiology and Community Health 62 (2008)* 98-105.

Carter, W. P. L. Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene. *Atmospheric Environment 30 (1996)* 4275-4290.

De Gouw J., and Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews 26 (2006)* 223-257.

Dockery D., Pope C. A., Xu X., Spengler J., Ware J., Fay M., Ferris B., and Speizer F. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine 329 (1993)* 1753-1759.

EC (European Commission). The clean air for Europe program (CAFE) and thematic strategy on air pollution. *Key documents (2005)*.

<http://ec.europa.eu/environment/archives/cafegeneral/keydocs.htm>

Gómez-Moreno F., Pujadas M., Plaza J., Rodríguez-Maroto J., Martínez-Lozano P., and Artíñano, B. Influence of seasonal factors on the atmospheric

particle number concentration and size distribution in Madrid. *Atmospheric Environment* 45 (2011) 3169 - 3180.

Guo H., Ling Z. H., Simpson I. J., Blake D. R., and Wang D. W. Observations of isoprene, methacrolein (MAC) and methyl vinyl ketone (MVK) at a mountain site in Hong Kong. *Journal of Geophysical Research* 117 (2012) D19303.

IARC (International Agency for Research on cancer). Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide - Acetaldehyde. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 71 (1999) 319-335.

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71-11.pdf>

IARC (International Agency for Research on cancer). Alcohol Consumption and Ethyl Carbamate. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 96 (2010) 1424 p.

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol96/index.php>

IARC (International Agency for Research on cancer). A review of human carcinogens: chemical agents and related occupations - Formaldehyde. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 100F (2012) 401-435.

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F-29.pdf>

Laakso L., Hussein T., Aarnio P., Komppula M., Hiltunen V., Viisanen Y., and Kulmala M. Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 2629 - 2641.

Larrieu S., Lefranc A., Gault G., Chatignoux E., Couvy F., Jouves B., and Filleul L. Are the short-term effects of air pollution restricted to cardiorespiratory diseases? *American Journal of Epidemiology* 169 (2009) 1201-1208.

Pearson J. F., Bachireddy C., Shyamprasad S., Goldfine A. B., and Brownstein, J. S. Association between fine particulate matter and diabetes prevalence in the U.S. *Diabetes Care* 33 (2010) 2196-2201.

Peters A., Wichmann H. E., Tuch T., Heinrich J., and Heyder J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 155 (1997) 1376-1383.

Pey J., Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Putaud J.-P., and Van Dingenen R. Source apportionment of urban fine and ultra-fine particle number concentration in a Western Mediterranean city. *Atmospheric Environment* 43 (2009) 4407-4415.

Piazzola J., Sellegri K., L. Bourcier C., Mallet M., Tedeschi G., and Missamou T. Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone. *Atmospheric Environment* 54 (2012) 545-556.

Pope C. A., Burnett R. T., Thun M. J., Calle E. E., Krewski D., Ito K., and Thurston G. D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medicine Association* 287 (2002) 1132-1141.

<http://jama.jamanetwork.com/article.aspx?articleid=194704>

Putaud J.-P., Van Dingenen R., Alastuey A., Bauer H., Birmili W., Cyrus J., Flentje H., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H., Harrison R., Herrmann H., Hitenberger R., Hüglin C., Jones A., Kasper-Giebl A., Kiss G., Koussa A., Kuhlbusch T., Löschau G., Maenhaut W., Molnar A., Moreno T., Pekkanen J., Perrino C., Pitz M., Puxbaum H., Querol X., Rodriguez S., Salma I., Schwarz J., Smolik J., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tursic J., Viana M., Wiedensohler A., and Raes F. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44 (2010) 1308-1320.

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

Samet J. M., Dominici F., Currier F. C., Coursac I., and Zeger S. L. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994. *New England Journal of Medicine* 343 (2000) 1742-1757.

Song Y., Shao M., Liu Y., Lu S., Kuster W., Goldan P., and Xie S. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing. *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 4348-4353.

Sunyer J., Ballester F., Le Tertre A., Atkinson R., Ayres J. G., Forastiere F., Forsberg B., Vonk J. M., Bisanti L., Tenías J. M., Medina S., Schwartz J., and Katsouyanni, K. The association of daily sulfur dioxide air pollution levels with hospital admissions for cardiovascular diseases in Europe (The Apeha-II study). *European Heart Journal* 24 (2003) 752-760.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Health effects of particulate matter. (2011).

<http://epa.gov/airquality/particlepollution/health.html>

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Report to Congress on black carbon. EPA-450/R-12-001 (2012) 351 p.

<http://www.epa.gov/blackcarbon/>

Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.-P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.-C., Harrison R. M., Hüglin C., Jones A. M., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., ten Brink H., Tunved P., Tørseth

K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., and Wählén P. A European aerosol phenomenology - 1 : physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2561 - 2577.

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

Zhu Y., Hinds W. C., Kim S., and Sioutas, C. Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52 (2002) 1032-1042.

INDEX DES FIGURES

- Figure 1.** Cartes géographiques précisant la situation géographique générale de la campagne CAMESCOP, et la localisation du site principal à Fos/Carabins proche de la ZIP de Fos-sur-Mer. 6
- Figure 2.** Photographies de la plateforme mobile instrumentée MASSALYA stationnée à Fos/Carabins, et d'un canister utilisé pour les prélèvements de composés organiques volatils à Miramas. 8
- Figure 3.** Conditions de température et de pluviométrie enregistrées par la station Météo-France d'Istres au cours de la campagne CAMESCOP qui s'est déroulée au mois de juin 2011. 10
- Figure 4.** Roses des vents enregistrées pour les différentes stations météo autour du site de Fos/Carabins, et la rose des vents mesurée par la plateforme MASSALYA à Fos/Carabins. 11
- Figure 5.** Evolution de la direction et de la vitesse du vent pendant la campagne CAMESCOP du mois de juin 2011. 13
- Figure 6.** Niveaux de SO₂ enregistrés en juin 2011 par les stations AirPaca de Port-de-Bouc/La Lègue, Fos/Hauture, Fos/Carabins, et Miramas. 15
- Figure 7.** Niveaux de PM10 mesurés en juin 2011 par les stations AirPaca de Fos/Carabins et Miramas. 17
- Figure 8.** Nombre de particules fines et de particules grossières au mois de juin 2011 suivant la direction du vent et les niveaux de SO₂ et NO_x mesurés à Fos/Carabins par AirPaca. 20
- Figure 9.** Rose des pollutions en nombre de PM1 et niveaux de SO₂ associés, et roses des pollutions en particules grossières à Fos/Carabins et Miramas et vitesses de vent associées. 23
- Figure 10.** Comparaison des nombres de particules grossières mesurées à Fos/Carabins et Miramas. 25
- Figure 11.** Profil journalier du nombre de PM1, par mistral et par autres régimes de vent. 26
- Figure 12.** Distribution moyenne des tailles de PM1 mesurées au cours du mois de juin 2011, par mistral et par les autres régimes de vent. 27
- Figure 13.** Evolution du nombre de PM1 en fonction de leur taille au cours des périodes des, 4-7 juin, 19-22 juin, et 24-27 juin. 30

- Figure 14.** Carbone suie : évolution de la concentration au cours du mois, comparée aux nombres de PM1 et de particules grossières, et rose des pollutions en PM1 associée à la teneur en carbone suie. 32
- Figure 15.** Contributions et concentrations moyennes des principales composantes chimiques des PM1 en juin 2011 à Fos/Carabins. 33
- Figure 16.** Relation entre l'ammonium (NH_4^+) mesuré et le NH_4^+ attendu compte tenu des teneurs en sulfates, nitrates et autres ions. 35
- Figure 17.** Evolution au cours du mois de juin 2011, du nombre de PM1, des concentrations en masse des principales espèces constituant ces PM1, et de la concentration totale en HAP dans ces PM1. 37
- Figure 18.** Concentrations en plomb (Pb) et en vanadium (V) dans les PM2,5 à Miramas. 39
- Figure 19.** Evolution des concentrations en benzène, toluène, et naphtalène. En parallèle sont indiqués la direction du vent, et le nombre de PM1, et les teneurs en NO_x et SO_2 . 43
- Figure 20.** Evolution du rapport toluène/benzène au cours de la deuxième quinzaine de juin 2011. 44
- Figure 21.** Evolution des concentrations en COV de type hydrocarbures. En parallèle, nombre de PM1, teneurs en NO_x et en SO_2 . 45
- Figure 22.** Évolution des concentrations en isoprene, pinène, MVK/MACR, et toluène. En parallèle figurent les suivis de température, d'ozone et du nombre de PM1. 47
- Figure 23.** Évolution des concentrations en acétaldéhyde, formaldéhyde, MEK, et toluène. En parallèle figurent les suivis de température, d'ozone et du nombre de PM1. 49
- Figure 24.** Évolution à Miramas et Fos/Carabins en juin 2011 des concentrations en benzène, toluène, isoprène et formaldéhyde, et du rapport toluène/benzène. 50

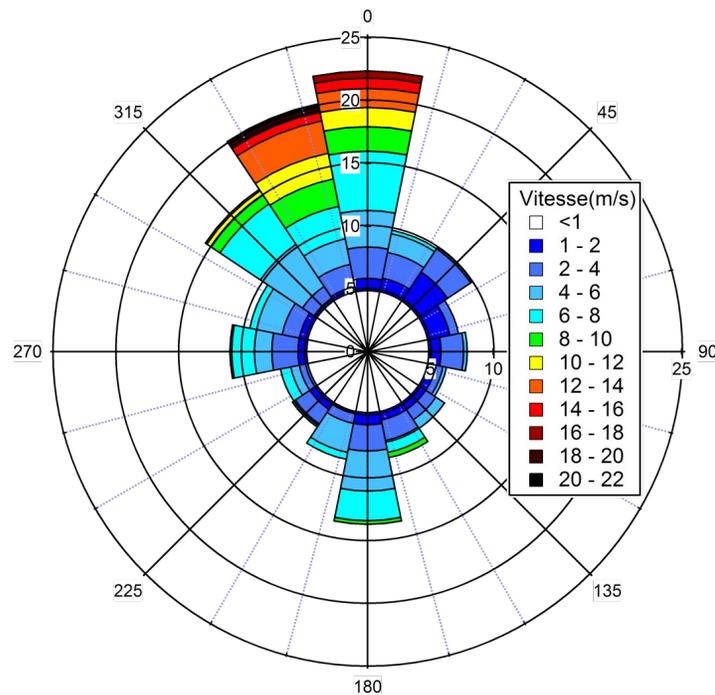
INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1. Récapitulatif des mesures réalisées lors de la campagne CAMESCOP.	8
Tableau 2. Résumé des résultats de mesures du nombre de particules PM1 par SMPS.	19
Tableau 3. Eléments de comparaison de nombres de particules, quelques exemples européens.	21

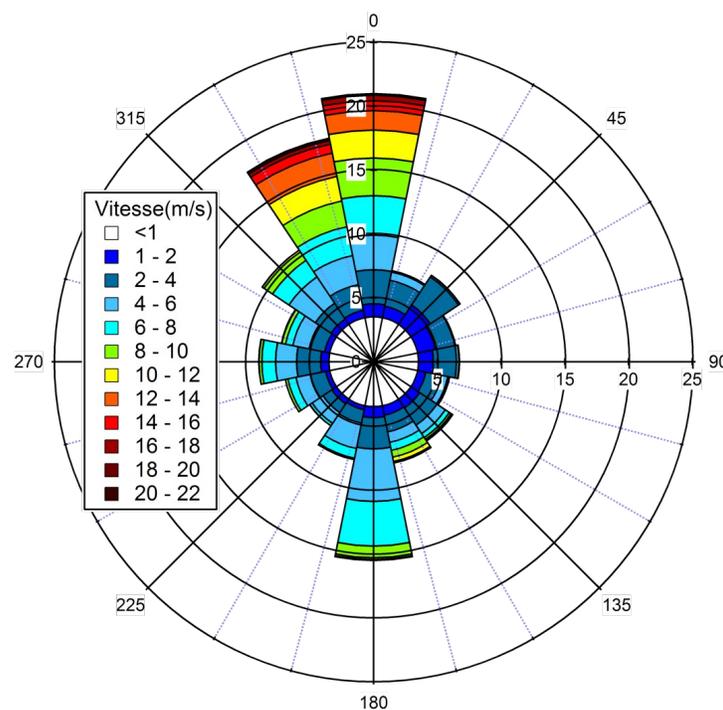
ANNEXES

Annexe A : Comparaison entre la rose des vents du mois de juin 2011, et la rose de vents normale d'un mois de juin déterminée sur la période 2002-2011, à la station Météo-France d'Istres [Boisot, 2012].

Rose des vents Istres juin 2011



Rose des vents normale Istres 2002-11 (mois de juin)



Annexe B : Concentrations en métaux (ng.m⁻³) dans les PM2.5 (µg.m⁻³, mesurée par pesée en laboratoire) à Miramas pendant la campagne.

date	PM2.5	Al	Ca	Fe	Na	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V
07/06	11,82	53	1697	176	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	13	11,6	7,0
08/06	3,64	47	1253	38	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
09/06	7,27	55	1314	43	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
10/06	9,09	40	1210	37	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
11/06	6,33	54	1139	25	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
12/06	6,28	61	1436	188	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
13/06	12,67	28	<600	30	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
14/06	5,48	60	688	44	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
15/06	7,31	56	<600	62	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	1,8	<6
16/06	9,09	69	852	52	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	2,3	10,5
17/06	9,05	41	984	48	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	1,6	<6
18/06	6,33	29	<600	40	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
19/06	1,79	24	<600	<25	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
20/06	3,64	43	1285	45	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	1,1	<6
21/06	13,57	58	1265	82	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	2,4	<6
22/06	9,95	52	1242	37	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	6,1
23/06	1,80	49	1432	45	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	1,7	<6
24/06	1,80	57	<600	35	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
25/06	3,64	43		29	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
26/06	14,48	31	<600	<25	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
27/06	14,55	63	<600	63	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	7,1	12,4
28/06	15,17		1005	75	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	16,4
29/06	11,87	24	596	<25	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
30/06	9,09	70	<600	100	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	2,7	<6
01/07	7,27	49	1144	46	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	<1,2	<6
02/07	4,57	45	1059	57	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	2,2	<6
03/07	14,55	72	<600	75	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	5,7	9,2
04/07	21,72	80	<600	132	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	8,8	17,4
05/07	14,68	50	1062	70	<600	<1,2	<1,2	<6	16	<6	<6	5,9	<6
<i>mini</i>	1,80	24	596	25	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	1,1	6,1
moy	8,91	50	1148	64	<600	<1,2	<1,2	<6	<6	<6	<6	4,2	11,3
<i>maxi</i>	21,72	80	1697	188	<600	<1,2	<1,2	<6	16	<6	13	11,6	17,4

Annexe C : Récapitulatif des mesures (moyennes, médianes, maxima et minima) PTR-MS lors de la campagne CAMESCOP sur le site de Fos/Carabins. Valeurs exprimées en ppb_v, et attribuées aux COV ou aux fragments de COV les plus probables (masses des fragments exprimées en m/z).

m/z		<i>mini</i>	moyenne	médiane	<i>maxi</i>
<i>Hydrocarbures aromatiques</i>					
79,0548	benzène	0,02	0,15	0,11	1,38
93,0704	toluène	0,05	0,32	0,19	5,70
107,0861	C2-benzène	0,03	0,28	0,15	5,10
121,1017	C3-benzène	0,01	0,11	0,06	1,92
135,1174	C4-benzène	0,00	0,03	0,02	0,38
129,0704	naphtalène	0,01	0,03	0,02	0,87
<i>Hydrocarbures linéaires (alcane, alcènes)</i>					
43,0548	propène	0,11	0,56	0,38	33,25
57,0704	butène	0,15	0,92	0,55	23,02
55,0548	butadiène	1,50	11,74	10,32	35,26
<i>Isoprène et terpènes</i>					
69,0704	isoprène	0,04	0,28	0,24	1,47
137,1330	terpènes (pinène)	0,01	0,06	0,03	0,53
205,1956	sesquiterpènes	0,00	0,01	0,01	0,03
<i>Alcools</i>					
33,0340	méthanol	3,30	5,80	5,49	13,46
47,0497	éthanol	0,10	0,86	0,75	75,67
61,0653	propanol	0,02	0,24	0,21	4,70
75,0810	butanol	0,01	0,04	0,04	0,72
95,0497	phénol/2vinylfurane	0,01	0,04	0,04	0,17
<i>Acides carboxyliques</i>					
47,0133	acide formique	1,73	3,48	3,33	12,49
61,0290	acide acétique	1,01	1,83	1,67	7,95
77,0239	acide peroxyacétique	0,01	0,02	0,02	0,10
<i>Furanes</i>					
69,0340	furane	0,01	0,08	0,05	2,03
83,0497	méthylfurane	0,02	0,05	0,05	0,47

Annexe C (suite) : Récapitulatif des mesures (moyennes, médianes, maxima et minima) PTR-MS. Valeurs exprimées en ppb_v, et attribuées aux COV ou aux fragments de COV les plus probables (masses des fragments exprimées en m/z).

m/z		<i>mini</i>	moyenne	médiane	<i>maxi</i>
<i>Aldéhydes</i>					
31,0184	formaldéhyde	0,46	0,89	0,85	2,14
45,0340	acétaldéhyde	1,63	2,69	2,24	30,84
57,0340	acroléine	0,11	0,29	0,26	1,84
59,0133	glyoxal	0,05	0,36	0,23	10,94
73,0290	méthylglyoxal	0,13	0,28	0,25	1,76
107,0497	benzaldéhyde	0,01	0,16	0,10	1,87
101,0966	hexanal	0,01	0,05	0,04	0,48
115,1123	heptanal	0,01	0,03	0,02	0,14
129,1279	octanal	0,00	0,02	0,01	0,11
143,1436	nonanal	0,00	0,01	0,01	0,13
139,1123	nopinone	0,01	0,02	0,01	0,07
169,1228	pinonaldéhyde	0,00	0,01	0,01	0,03
<i>Cétones</i>					
43,0184	kétène	0,75	1,41	1,31	4,40
57,0340	méthylkétène	0,11	0,29	0,26	1,84
59,0497	acétone	1,43	3,20	2,75	16,44
71,0497	MVK/MACR	0,08	0,25	0,21	0,83
73,0653	MEK	0,11	0,40	0,30	13,25
75,0446	hydroxyacétone	0,08	0,18	0,16	0,95
<i>Nitriles</i>					
42,0344	acétonitrile	0,39	0,51	0,50	1,26
54,0344	acrylonitrile	0,01	0,02	0,02	0,07
56,0500	propanenitrile	0,03	0,09	0,08	0,45
<i>Autres</i>					
49,0112	méthanethiol	0,01	0,04	0,04	0,72
63,0260	DMS	0,09	0,27	0,22	3,77
61,0766	diméthylhydrazine	0,01	0,06	0,04	2,07
122,089	C ₂ H ₄ NO ₅ (PAN)	0,00	0,01	0,01	0,04

Annexe D : Matrice des corrélations (coefficients R) des COV

	H3O	H3O_18	NO	formaldehyd@2	O2_17	methanol	cluster_H2O	acetonitrile	ketene	propene	CO2H	acetaldehydeformic ac	ethanol	methanethiolacrylonitrile	butadiene	propanenitrile			
H3O	1																		
H3O_18	-0,22027859	1																	
NO	-0,10882757	0,89957332	1																
formaldehyde	0,12971977	0,42508395	0,6221394	1															
O2	0,50393743	0,26364502	0,20228292	0,14128677	1														
O2_17	0,21695051	0,66487341	0,84576915	0,59944332	0,41191287	1													
methanol	0,20227354	0,37144437	0,44305824	0,55451478	0,41339564	0,43802173	1												
cluster_H2O	0,78549113	-0,43867438	-0,37589544	-0,11411729	0,62945762	-0,00643781	0,11221962	1											
acetonitrile	0,20484034	0,38338046	0,44886705	0,50660839	0,19430476	0,38631481	0,60331268	-0,00175141	1										
ketene	-0,12164888	0,50397603	0,46700346	0,514488612	0,27626141	0,36804276	0,62651456	-0,15847835	0,59256402	1									
propene	-0,02153787	-0,02408439	-0,03008447	0,1294858	-0,02039019	-0,09258886	0,21281385	-0,0094575	0,40769469	0,31376253	1								
CO2H	0,24300794	0,48170608	0,68471743	0,60093156	0,49090192	0,82014297	0,59775496	0,14905773	0,37530787	0,3670771	0,07805728	1							
acetaldehyde	-0,07818184	0,06388053	0,0649404	0,29380194	0,06794261	-0,03145413	0,36670738	-0,05665414	0,39852779	0,55366387	0,65007225	0,21427263	1						
formic ac	-0,08407944	0,59285575	0,6165019	0,39222513	0,06504926	0,58173834	0,28479095	-0,25822405	0,54449093	0,6326622	0,04518032	0,27645079	0,10393519	1					
ethanol	0,23793941	-0,0848372	-0,08477554	0,07184017	0,08497679	-0,03575148	0,10532344	0,18724115	0,13891261	0,07026484	0,08460534	-0,00250071	0,08486387	0,09785609	1				
methanethiol	0,02366436	0,0637944	0,09076799	0,09503248	-0,03377053	0,10556112	0,226489	-0,01961097	0,16179156	0,205307	0,22139118	0,12003921	0,24569729	0,19035062	0,03406092	1			
acrylonitrile	0,48686094	0,18906687	0,24948725	0,34834392	0,36806615	0,3768975	0,46344916	0,35039279	0,60366611	0,45582033	0,20455759	0,36595248	0,23917299	0,49906553	0,24550994	0,164130467	1		
butadiene	0,43078899	-0,13779921	-0,27026598	0,23409193	-0,13834423	0,04813387	0,43141476	0,28239023	0,16898137	0,11663428	-0,26665805	0,09380946	0,33697676	0,24592112	0,085724154	0,53119132	1		
propanenitrile	0,18199116	0,24134113	0,18188664	0,10057206	0,21347507	0,21134688	0,34786688	0,10836102	0,61996533	0,57371127	0,53310409	0,18336581	0,60138936	0,5194145	0,16533587	0,29454539	0,58117663	0,59477486	1
acrolein	0,19319231	0,23257024	0,29684317	0,27155001	0,26854025	0,39637871	0,47107814	0,17040162	0,57532343	0,62510596	0,34190542	0,44648907	0,48680938	0,59674011	0,17228681	0,239677241	0,6598293	0,4298454	0,79560917
butene	0,0770336	-0,07955443	-0,11345195	-0,00112249	0,09708428	-0,10625802	0,21366108	0,13457283	0,31469915	0,29684344	0,63122711	0,11234973	0,69121309	-0,02242947	0,15447856	0,223444716	0,25711327	0,20788586	0,69637595
glyoxal	0,13257144	0,30513262	0,50114054	0,4281174	0,1774079	0,71017054	0,31815144	0,0920025	0,33252237	0,41567726	0,01377812	0,6615161	0,08141445	0,63098589	0,01710372	0,158339595	0,46856785	0,05857904	0,33184153
acetone	0,12074398	0,14472896	0,10022332	0,19618744	0,44542022	0,11217822	0,63153013	0,2069665	0,4801963	0,65714343	0,51361242	0,37466753	0,72618479	0,16991893	0,12049987	0,173611631	0,41306597	0,26776462	0,6395105
acetic ac	-0,16404416	0,5435007	0,49178377	0,47785607	0,29717207	0,35855548	0,58685094	-0,18734892	0,4850778	0,94899981	0,15289191	0,37082828	0,44274301	0,60595591	0,05271994	0,154488878	0,37564725	0,08971237	0,41454073
propanol	0,48960147	-0,18566869	-0,1927639	0,27447505	0,06706808	-0,11796333	0,19880528	0,30974688	0,2526107	0,10878449	0,14470534	-0,05788875	0,06901999	-0,00535023	0,30193003	0,027386721	0,4625179	0,31702012	0,13677774
dimethylhydrazine	0,35343773	-0,09774983	-0,1339794	0,27755933	0,03614147	-0,11143815	0,1297265	0,18154709	0,17960027	0,08129013	0,14158432	-0,06670907	0,05888953	-0,01716	0,256517	0,008340444	0,38874888	0,21675269	0,09342579
DMS	0,00600114	-0,10221774	-0,10561181	0,10621185	-0,22067326	-0,21738273	0,08650503	-0,058263	0,43311601	0,23564680	0,27492645	-0,26912676	0,1862896	0,320553	0,13152861	0,23306728	0,32929681	0,3780379	0,31770446
furan	0,13923191	-0,21708516	0,43839082	0,49814935	0,13799766	0,65606931	0,32074441	0,10786656	0,261768	0,37014238	-0,01386904	0,60670489	0,05551342	0,54096655	0,00934658	0,125393832	0,40386221	-0,00333163	0,21807992
isoprene	0,15907785	-0,01314561	0,06578179	0,43782944	0,22114069	0,158742	0,36396363	0,19667174	0,13454169	0,29794093	0,1404819	0,26460816	0,25812277	0,05178194	0,04310388	0,023483594	0,16789966	-0,04325922	0,09095346
MV(methacrolein)	0,15993966	0,42658934	0,51193937	0,73494436	0,30648338	0,50903599	0,63674991	0,01520356	0,38366546	0,53280069	0,12895313	0,56900641	0,27324879	0,25176893	0,03251015	0,083145299	0,26073372	-0,19882194	0,1651005
methylglyoxal	0,14227933	0,47596482	0,60257158	0,62941638	0,26708092	0,67321419	0,64156916	0,01110475	0,63242369	0,7839198	0,24880623	0,65918859	0,4399328	0,71203646	0,07262999	0,222731454	0,59645643	0,16054413	0,59887252
MEK	0,04611151	0,00387935	-0,02932504	0,05997759	0,14414906	-0,04414078	0,31533007	0,0734028	0,27898178	0,48815989	0,35499194	0,1071617	0,45542317	0,04878592	0,08596216	0,123924439	0,22973734	0,17955347	0,42028111
C3H6O2	-0,06329534	0,34594701	0,30886749	0,49337661	0,15121388	0,17709821	0,62866736	-0,13287144	0,55788658	0,83526025	0,365797	0,29078387	0,66275492	0,44107401	0,11055578	0,167863804	0,42967449	0,17240623	0,51540985
hydroxyacetone	-0,06329534	0,34594701	0,30886749	0,49337661	0,15121388	0,17709821	0,62866736	-0,13287144	0,55788658	0,83526025	0,365797	0,29078387	0,66275492	0,44107401	0,11055578	0,167863804	0,42967449	0,17240623	0,51540985
butanol	0,39186008	-0,14153406	-0,1479277	0,311738	0,05673627	-0,13246597	0,30124947	0,24674224	0,3364069	0,25027215	0,21464615	-0,03553087	0,20867675	0,05512239	0,28887698	0,042798694	0,49467017	0,32833251	0,23337838
C4H10O	0,39200645	-0,14181785	-0,14813532	0,31158567	0,05654253	-0,13264498	0,30108246	0,2467686	0,336272	0,25002214	0,21462165	-0,03546071	0,20863421	0,05498946	0,28888998	0,042764633	0,49461749	0,32843445	0,23329602
peroxyacetic ac	0,19562229	0,57405078	0,60247615	0,64436783	0,46125643	0,62504839	0,63362366	0,05158984	0,62627809	0,76542523	0,32259391	0,62607124	0,48920054	0,57167722	0,10573871	0,203312303	0,54410221	0,12715684	0,61010056
benzene	0,00917122	-0,02866155	-0,03760254	0,09211843	0,0807161	-0,09776173	0,32510822	0,05374885	0,42625465	0,37148699	0,54872688	0,14276581	0,63402985	0,03238529	0,07872308	0,252540887	0,31853881	0,14004712	0,57700499
methylfuran	0,23756257	0,33443906	0,48888357	0,45991533	0,25141636	0,58929274	0,61715765	0,1232568	0,56894273	0,60551089	0,20183915	0,6643426	0,33771526	0,5836468	0,11617451	0,225914303	0,65223365	0,21875956	0,57126921
toluene	0,11476819	-0,09982111	-0,10306499	0,02408449	0,22180751	-0,08811409	0,40717247	0,21132611	0,32516667	0,3416519	0,55073787	0,26249812	0,69824239	-0,0865925	0,12788781	0,163713352	0,31480676	0,18974673	0,54678443
phenol OU zvinylif	0,27354591	0,14638349	0,22465106	0,31030872	0,11916873	0,24692118	0,52238686	0,14539673	0,58426543	0,53028056	0,25641704	0,34240619	0,34704868	0,47031565	0,17965203	0,302293148	0,71158988	0,41454951	0,57696985
hexanal	0,30218535	-0,09056211	-0,12908376	0,16962787	0,09294757	-0,15776291	0,46874536	0,21274482	0,46034083	0,40242092	0,37853173	0,03624551	0,41565988	0,11593259	0,28486605	0,165074793	0,55899599	0,44989527	0,4944778
benzaldehyde	0,38906729	0,07004767	0,16053623	0,16255614	0,35098063	0,27824863	0,50583605	0,32204427	0,41121969	0,33453497	0,29095953	0,46249855	0,29873731	0,21127749	0,15819909	0,119774424	0,53134666	0,29030625	0,48270056
xylene	0,15300945	-0,07506338	-0,08377646	-0,0085868	0,28862054	-0,05850576	0,44111396	0,2534717	0,29342985	0,32469612	0,41881764	0,27667272	0,55794857	-0,05618429	0,1393064				

Annexe D (suite) : Matrice des corrélations (coefficients R) des COV

	acrolein	butene	glyoxal	acetone	acetic ac	propanol	dimethylhydrazine	DMS	furan	isoprene	MVKmethacrolein	methylglyoxal	MEK	C3H6O2	hydroxyacetone	butanol	CAH100	peroxyacetic ac
acrolein	1																	
butene	0,57770933	1																
glyoxal	0,65295838	0,03055945	1															
acetone	0,62388809	0,63523658	0,21775377	1														
acetic ac	0,51761054	0,14929897	0,34945546	0,53567419	1													
propanol	0,1031753	0,09682241	-0,0197361	0,0629662	0,08774268	1												
dimethylhydrazine	0,05895784	0,07360444	-0,0124188	0,02957429	0,07005635	0,94117285	1											
DMS	0,22438242	0,13949681	-0,02565464	0,07053345	0,16422591	0,33754386	0,247019271	1										
furan	0,53437517	-0,02624328	0,91012723	0,14910936	0,30276057	0,00778239	6,67822E-05	-0,04690017	1									
isoprene	0,19763441	0,13672181	0,22865564	0,32330294	0,22695704	0,11166332	0,072385667	-0,07698032	0,52176523	1								
MVKmethacrolein	0,26761583	0,08665925	0,34400523	0,33968352	0,49056084	0,14555398	0,104867003	-0,12641463	0,45362618	0,58150764	1							
methylglyoxal	0,7879517	0,26388011	0,79797168	0,54986472	0,68822143	0,08540972	0,048348981	0,12574439	0,7447619	0,37130994	0,61274635	1						
MEK	0,34236684	0,42034377	0,04860932	0,5212861	0,45380886	0,12942556	0,093643994	0,1700069	0,01352971	0,124966	0,12777773	0,36853802	1					
C3H6O2	0,55572618	0,35051466	0,25319121	0,64083104	0,80912315	0,2799992	0,243004704	0,2147631	0,23944658	0,29717808	0,53436703	0,65763068	0,35795342	1				
hydroxyacetone	0,55572618	0,35051466	0,25319121	0,64083104	0,80912315	0,2799992	0,243004704	0,2147631	0,23944658	0,29717808	0,53436703	0,65763068	0,35795342	1	1			
butanol	0,2212703	0,19772307	0,00825559	0,19641359	0,21860385	0,95761249	0,89623887	0,3638376	0,03239389	0,15443897	0,20980149	0,1914026	0,20906397	0,47122993	0,47122993	1		
CAH100	0,22125198	0,19769673	0,00825435	0,19634755	0,21833637	0,95763237	0,896222155	0,36389279	0,03243934	0,15456534	0,20976594	0,19130731	0,20904939	0,47113235	0,47113235	0,99999356	1	
peroxyacetic ac	0,63300865	0,34885596	0,54161139	0,60988953	0,66765104	0,18123077	0,16786521	0,04962044	0,50604403	0,39410837	0,66680709	0,81397849	0,28796896	0,66313353	0,66313353	0,26096797	0,26078489	1
benzene	0,43466261	0,61083203	0,00578037	0,59510495	0,25863138	0,0612486	0,031867031	0,2723907	-0,05443242	0,09258176	0,06651578	0,261861	0,38416601	0,394124	0,394124	0,15732553	0,15725097	0,38465121
methylfuran	0,83146148	0,28243289	0,75916666	0,52144601	0,54661377	0,15048181	0,094654885	0,13887309	0,66551183	0,23243873	0,44757281	0,86703837	0,26243176	0,56587412	0,56587412	0,23955581	0,23950776	0,66742053
toluene	0,51750836	0,70668242	0,0507789	0,77882312	0,24172138	0,08527792	0,050337421	0,09880182	-0,00687575	0,17528905	0,1070791	0,30833573	0,47243301	0,41883547	0,41883547	0,18687698	0,18685816	0,36636205
phenol OU 2vinylfu	0,70063232	0,32983175	0,44860191	0,49441454	0,46618055	0,35233366	0,26837799	0,35728071	0,38287593	0,18570966	0,26540403	0,63145996	0,27875673	0,56918513	0,56918513	0,44076434	0,44078444	0,52720001
hexanal	0,45396958	0,45764967	0,03992679	0,54447285	0,32600687	0,72690934	0,668466337	0,42951207	-0,00470614	0,10325127	0,137326	0,3073214	0,4000126	0,54655523	0,54655523	0,79727634	0,79727829	0,34717545
benzaldehyde	0,67836125	0,39394997	0,37013042	0,58794491	0,27933626	0,14271986	0,071945977	0,06936047	0,29140124	0,18706589	0,18206216	0,51718227	0,30590833	0,31697847	0,31697847	0,19574774	0,19577959	0,43389049
xylene	0,51891592	0,58465718	0,06895441	0,73752282	0,26466268	0,09332114	0,051185281	0,08196475	0,0068867	0,14979253	0,07373511	0,29465275	0,43106828	0,38896717	0,38896717	0,18806962	0,18805447	0,31293774
heptanal	0,47961081	0,40177734	0,06346357	0,51580728	0,31967686	0,67672901	0,577351802	0,48404689	0,01842139	0,0830997	0,12229031	0,33734751	0,37704015	0,52904488	0,52904488	0,75364723	0,75367263	0,32712686
propylbenzene	0,51455345	0,60720901	0,05212273	0,71929073	0,24941652	0,1152247	0,068811691	0,1158052	-0,00754366	0,13855556	0,03950077	0,26905154	0,43525229	0,37872879	0,37872879	0,20839453	0,20837534	0,27323252
C2H4NO5_PAN	0,56554644	0,1532267	0,50742258	0,2858506	0,23271692	0,55243075	0,429936575	0,25996585	0,46314126	0,16512295	0,2603008	0,55868729	0,16288929	0,31591581	0,31591581	0,53578441	0,53584186	0,47777874
naphtalene	0,23025625	0,16944846	0,11139574	0,24614763	0,20478865	0,00718038	0,006271583	0,1205496	0,0698344	0,04062147	0,01781721	0,17803012	0,12618134	0,22140465	0,22140465	0,0611315	0,06115398	0,18185651
octanal	0,49553466	0,41414334	0,08585429	0,54896429	0,32828278	0,53666116	0,459658975	0,42496701	0,02476872	0,06735157	0,08845852	0,33359583	0,37804807	0,5225268	0,5225268	0,62958647	0,62965278	0,32523318
C10H14	0,57362414	0,67035203	0,07750082	0,74717748	0,26869219	0,12398554	0,078025772	0,16963503	0,00965563	0,13703929	0,02381615	0,30050707	0,46177707	0,39808433	0,39808433	0,2205616	0,2205264	0,30954958
pinene	0,45177181	0,50580481	0,0763207	0,68927278	0,19662874	0,12659565	0,075283314	0,07513995	0,03400507	0,17264057	0,10075732	0,27919951	0,41544378	0,38155899	0,38155899	0,22058485	0,22064867	0,2433516
nopinone	0,5596594	0,30084396	0,3526221	0,66027295	0,50170821	0,30439125	0,234381054	0,06890814	0,33943058	0,34566408	0,54828917	0,61487786	0,34867619	0,66838525	0,66838525	0,41615638	0,41618341	0,55941032
nonanal	0,53451129	0,41194504	0,15113173	0,52754367	0,37245656	0,63400989	0,55574994	0,44007469	0,09429125	0,11210599	0,15760654	0,40363872	0,36902812	0,57388497	0,57388497	0,71814036	0,71820015	0,41809517
pinonaldehyde	0,73158459	0,32975958	0,53006719	0,60446091	0,45515698	0,32453637	0,242815866	0,22086244	0,4333216	0,1699183	0,28049569	0,68000331	0,3289358	0,53776889	0,53776889	0,39780216	0,39783914	0,58923946
sesquiterpene	0,655707	0,39516629	0,38917143	0,65169682	0,36826533	0,25727486	0,183446495	0,11832474	0,30488411	0,17729268	0,22284757	0,54795146	0,36649228	0,45617132	0,45617132	0,33010302	0,33011782	0,49147683

Annexe D (suite) : Matrice des corrélations (coefficients R) des COV (suite)

	benzene	methylfuran	toluene	phenol OU 2vinylfu	hexanal	benzaldehyde	heptanal	propylbenzene	C2H4NO5_PAN	naphthalene	octanal	C10H14	pinene	nopinone	nonanal	pinonaldehyde	sesquiterpene	
benzene	1																	
methylfuran	0,31094433	1																
toluene	0,73944382	0,4269641	1															
phenol OU 2vinylfu	0,49877109	0,7628483	0,46589805	1														
hexanal	0,45570341	0,43230967	0,54095548	0,6138526	1													
benzaldehyde	0,42398353	0,71667373	0,68839164	0,63351113	0,4827369	1												
xylene	0,63105521	0,46152079	0,94603024	0,48395305	0,54532985	0,79816605	1											
heptanal	0,41371227	0,46638908	0,49708679	0,65189345	0,94048588	0,50361151	0,51605618	1										
propylbenzene	0,62551315	0,44701947	0,9322723	0,48391614	0,56451424	0,74331201	0,97063097	0,5362072	1									
C2H4NO5_PAN	0,12795584	0,62295513	0,19880309	0,61362	0,53978073	0,49565351	0,23835217	0,60055667	0,2433214	1								
naphthalene	0,51642466	0,20736253	0,26664022	0,54239413	0,18508889	0,17347228	0,21380976	0,19516599	0,22083642	0,085356668	1							
octanal	0,56006847	0,48663877	0,56112963	0,76700762	0,85219197	0,51670314	0,56541703	0,87974785	0,58649072	0,517154417	0,53831248	1						
C10H14	0,66772989	0,45454061	0,87011635	0,51542874	0,59304514	0,67567538	0,87525716	0,56766187	0,92230042	0,277217182	0,28269508	0,62855108	1					
pinene	0,49366651	0,48204028	0,77987709	0,53798935	0,57408668	0,66679771	0,80939697	0,57626418	0,8100255	0,275949442	0,21065282	0,6414568	0,77027848	1				
nopinone	0,3215749	0,70186659	0,5138133	0,65187719	0,60503626	0,58515897	0,54203884	0,62523663	0,53340327	0,521127995	0,17259337	0,63106284	0,53180524	0,6865703	1			
nonanal	0,41801972	0,53723375	0,50153143	0,71559643	0,90118719	0,52513217	0,51948939	0,90928044	0,53977747	0,598437479	0,24859037	0,88145037	0,57642613	0,60393896	0,67112432	1		
pinonaldehyde	0,36819123	0,77112208	0,47828957	0,75929298	0,6094733	0,65040438	0,51429098	0,65833704	0,51294624	0,718462473	0,29120993	0,69748301	0,55321917	0,57554921	0,74221539	0,71867104	1	
sesquiterpene	0,38889079	0,70384505	0,61811127	0,67194835	0,59913454	0,72058011	0,67633694	0,62837408	0,66679479	0,596293827	0,20102048	0,66240919	0,66333154	0,7765594	0,72797065	0,69262445	0,78806098	1

Annexe D (suite) : Matrice des corrélations (coefficients R) des COV avec l'ozone

	R (ozone)	R2 (ozone)		R (ozone)	R2 (ozone)
<i>H3O</i>	-0,071	0,005	<i>C4H10O</i>	-0,060	0,004
<i>H3O_18</i>	0,087	0,008	<i>peroxyacetic ac</i>	0,040	0,002
<i>NO</i>	0,121	0,015	<i>benzene</i>	-0,321	0,103
<i>formaldehyde</i>	0,308	0,095	<i>methylfuran</i>	-0,243	0,059
<i>O2</i>	0,063	0,004	<i>toluene</i>	-0,480	0,230
<i>O2_17</i>	0,150	0,022	<i>phenol OU</i>		
<i>methanol</i>	-0,229	0,052	<i>2vinylfuran</i>	-0,272	0,074
<i>cluster_H2O</i>	-0,029	0,001	<i>hexanal</i>	-0,385	0,148
<i>acetonitrile</i>	-0,147	0,022	<i>benzaldehyde</i>	-0,403	0,162
<i>ketene</i>	-0,026	0,001	<i>xylene</i>	-0,497	0,247
<i>propene</i>	-0,199	0,040	<i>heptanal</i>	-0,401	0,161
<i>CO2H</i>	-0,027	0,001	<i>propylbenzene</i>	-0,500	0,250
<i>acetaldehyde</i>	-0,261	0,068	<i>C2H4NO5_PAN</i>	-0,125	0,016
<i>formic ac</i>	0,122	0,015	<i>naphtalene</i>	-0,108	0,012
<i>ethanol</i>	-0,071	0,005	<i>octanal</i>	-0,443	0,197
<i>methanethiol</i>	-0,173	0,030	<i>C10H14</i>	-0,488	0,238
<i>acrylonitrile</i>	-0,143	0,020	<i>pinene</i>	-0,596	0,355
<i>butadiene</i>	-0,224	0,050	<i>nopinone</i>	-0,411	0,169
<i>propanenitrile</i>	-0,315	0,099	<i>nonanal</i>	-0,389	0,152
<i>methylketene</i>	-0,260	0,067	<i>pinonaldehyde</i>	-0,366	0,134
<i>acrolein</i>	-0,258	0,066	<i>sesquiterpene</i>	-0,433	0,187
<i>butene</i>	-0,316	0,100	<i>O3_FSCB_AirPaca</i>	1,000	1,000
<i>glyoxal</i>	0,072	0,005			
<i>acetone</i>	-0,365	0,133			
<i>acetic ac</i>	-0,012	0,000			
<i>propanol</i>	-0,007	0,000			
<i>dimethylhydrazine</i>	0,013	0,000			
<i>DMS</i>	-0,031	0,001			
<i>furan</i>	0,196	0,038			
<i>isoprene</i>	0,271	0,074			
<i>MVKmethacrolein</i>	0,164	0,027			
<i>methylglyoxal</i>	-0,050	0,002			
<i>MEK</i>	-0,268	0,072			
<i>C3H6O2</i>	-0,171	0,029			
<i>hydroxyacetone</i>	-0,171	0,029			
<i>butanol</i>	-0,060	0,004			