

Variabilité physico-chimique des épisodes de pollution atmosphérique à proximité de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer

Physico-chemical variability of the atmospheric pollution episodes in the vicinity of the industrialo-portuary zone of Fos-sur-Mer

Julien Dron¹, Philippe Chamaret², Nicolas Marchand³, Brice Temime-Roussel³, Sylvain Ravier³, Alexandre Sylvestre⁴, Henri Wortham³,

Résumé

Une meilleure connaissance des épisodes de pollution atmosphérique aux abords des zones industrialo-portuaires est indispensable à l'évaluation de leurs impacts environnementaux et sanitaires à l'échelle locale. Or on constate un manque de données autour des sites industriels. Des moyens importants de mesures atmosphériques ont été déployés à Fos-sur-Mer et à Miramas, à proximité des complexes industriels de la zone de Fos-Étang de Berre, afin de produire un aperçu détaillé des caractéristiques physico-chimiques des particules et des composés organiques volatils présents dans un environnement industriel.

Les résultats obtenus témoignent de la complexité et de la variabilité des épisodes de pollution, tant du point de vue du nombre et de la granulométrie des particules que de leur composition chimique. Au cours de cette campagne d'un mois (juin 2011), le nombre de particules dépasse à plusieurs reprises 100 000 particules.cm⁻³, souvent associés à des pics de SO₂. Le nombre de particules n'est en revanche que peu corrélé aux variations de PM₁₀. Les élévations sont généralement rapides et intenses pour le nombre de particules comme pour les composés organiques volatils, mais ces derniers ne sont pas systématiquement associés aux particules ou au SO₂.

Ces résultats traduisent une exposition des populations de ce territoire à des pics intenses de pollution atmosphérique, notamment en nombre de particules ultrafines, et ce malgré des indicateurs réglementaires ne marquant aucun dépassement au cours de la campagne. La spécificité des zones industrielles avec de nombreuses sources fixes et variées conduit à une exposition du site de Fos-sur-Mer particulièrement complexe et changeante. D'après les résultats obtenus, il semble que le site de Miramas, plus éloigné de la zone industrialo-portuaire, subisse également l'influence des émissions issues de l'activité industrielle et logistique.

Mots-clés

nombre de particules, taille de particules, composition chimique, composés organiques volatils, zone industrielle, Fos-sur-Mer

(1) Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions – Centre de Vie La Fossette – RD 268, 13270 Fos-sur-Mer

(2) Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions

(3) Aix Marseille Université, CNRS, LCE, UMR 7376

(4) Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions - Aix Marseille Université, CNRS, LCE, UMR 7376

Abstract

A better knowledge of atmospheric pollution episodes occurring in the vicinity of the industrialo-portuary zones is a prerequisite to the evaluation of their impact on the environment and human health at a local scale. Yet there is a lack of data around industrial sites. A large instrumentation was installed in Fos-sur-Mer and Miramas, in the vicinity of the industrial complexes of the Fos - Berre Lagoon region, in order to produce a broad overview of the physico-chemical characteristics of the particulate matter and the volatile organic compounds from an industrial environment.

The results obtained highlight the complexity and the variability of the pollution episodes, in terms of particle number and size distribution as well as chemical composition. During this one-month campaign (June 2011), the number of particles exceeded several times 100 000 particles.cm⁻³, generally associated to SO₂ peaks. The number of particles is in contrast poorly correlated to PM₁₀ variations. Increase in particle number and volatile organic compounds is often sudden and severe, but volatile organic compounds are not necessarily associated to particles or SO₂.

The results translate an exposure of the local population to intensive air pollution peaks, especially in terms of ultra-fine particles, even though legal thresholds were never reached during the campaign. The specificity of the industrial zones including numerous stationary and diversified sources leads to a particularly complex and changing exposition of the Fos-sur-Mer site. From the results gathered here, it seems that the studied site in Miramas, more distant from the industrialo-portuary complex, was also exposed to the emissions of the industrial and logistic activities.

Keywords

particle number, particle size distribution, chemical composition, volatil organic compounds, industrial zone, Fos-sur-Mer

I. Introduction

La région de l'étang de Berre et du golfe de Fos est caractérisée par une très forte implantation industrielle, notamment pétrochimique et sidérurgique, qui regroupe quatre sites majeurs (Fos, Lavéra, La Mède et Berre). Elle comprend une grande diversité d'activités en incluant également des installations d'incinération de déchets, aéronautique, cimenterie (...) et accueille le plus grand port commercial français, 3^e mondial pour le trafic de produits pétroliers (GPMM, 2015), générant un trafic routier et maritime important. La diversité et l'intensité des émissions atmosphériques qui en résultent définissent la spécificité de ce type de territoire par rapport aux zones urbaines, et font de cette région un « cas d'école » pour l'étude des aérosols en milieu industriel (Rambaud, 2010). La nécessité d'en connaître les impacts est d'autant plus importante que près de 400 000 habitants vivent autour de l'étang de Berre et du golfe de Fos.

Selon l'inventaire compilé lors de l'Évaluation de Risque Sanitaire (ERS) de Fos conduite de 2006 à 2008, des estimations montrent que 8 978 t.an⁻¹ de PM_{2,5} (et 3 000 t.an⁻¹ de COV) 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 15 t.an⁻¹ (SPPPI, 2008). En 2010 comme en 2011, période de la présente étude, l'objectif de qualité pour les PM₁₀ (30 µg.m⁻³ en moyenne annuelle) a été dépassé sur l'ensemble des stations de l'association de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) AirPACA pour le pourtour de l'étang de Berre et du golfe de Fos, traduisant une forte pollution de fond en particules. En

2011, les stations les plus proches de la ZIP de Fos enregistrent respectivement 36 et 45 dépassements de la valeur limite journalière en PM₁₀ pour la protection de la santé (40 µg.m⁻³ au maximum 35 jours par an), traduisant cette fois de fréquents pics de pollution (AirPACA, 2010 ; 2011). Même si les dernières années témoignent d'une baisse des concentrations en PM₁₀, la station de Fos-sur-Mer affiche toujours un niveau relativement élevé (entre 25 et 31 µg.m⁻³ en moyenne annuelle sur la période 2012-2014) (AirPACA, 2012 ; 2013 ; 2014). Aussi, différentes études pointent encore aujourd'hui le besoin d'améliorer la connaissance des événements de pollutions atmosphériques aux abords des grandes zones industrielles, en intégrant notamment différents types de mesures permettant d'appréhender au mieux les spécificités de ces zones (Riffault, 2015).

Une étude conduite sur le secteur de l'étang de Berre a par ailleurs mis en évidence un excès de risque d'hospitalisation pour infarctus du myocarde dans les communes les plus exposées au SO₂ (Pascal *et al.*, 2011). Si d'autres corrélations ne sont pas évoquées, l'étude souligne sur le territoire de proximité de Martigues une surmortalité par cancers, sur la période 2000-2004, et des excès d'hospitalisations toutes causes confondues sur la période 2004-2005. Il demeure donc de nombreuses incertitudes quant aux mécanismes qui lient l'exposition à l'atteinte sanitaire dans les régions industrielles comme le pourtour de l'étang de Berre. 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. En effet, 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 les décrire sont encore trop rarement déployés pour montrer des relations de causalité comme pour les $PM_{2,5}$.

Afin de mieux connaître la nature et la dynamique des polluants atmosphériques sur cette région, l'Institut Écocitoyen a réalisé, avec le concours de l'université d'Aix-Marseille, une campagne intensive de mesures atmosphériques en juin 2011 à Fos-sur-Mer. Le principal objectif a été de fournir un inventaire détaillé des caractéristiques physico-chimiques des particules et des COV pouvant être rencontrés en zone résidentielle proche de la Zone Industriale-Portuaire (ZIP) de Fos. La campagne a fait appel à des moyens de mesure en continu de nombreux paramètres (nombre, taille et composition chimique des particules, concentrations en COV) disposés au sein de la plate-forme mobile instrumentée MASSALYA (LCE-IRA, Aix-Marseille université). Ils sont restés stationnés pendant 1 mois sur site afin d'enregistrer des événements météorologiques et de pollution de l'air aussi variés que possible.

2. Localisation et description des mesures

2.1. Sites de mesures

Le matériel de mesures a été installé à Fos-sur-Mer (15 000 habitants) du 1^{er} au 30 juin 2011, au sein de la zone résidentielle des Carabins, à proximité immédiate d'une station de mesure de la qualité de l'air du réseau AirPACA (Fos/Carabins) afin de pouvoir disposer de mesures en PM_{10} , SO_2 , O_3 , benzène, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) effectuées sur le même site. De plus, plusieurs appareils ont été disposés au sein de la station AirPACA de Miramas (15 km au nord, 25 000 hab.), afin de mesurer un fond régional en particules et COV dans une zone urbaine comparable, à proximité également d'une station AirPACA (PM_{10} , SO_2 , O_3). Hormis la pluviométrie (station Météo-France d'Istres, données journalières), l'ensemble des données météorologiques (vent, température) émanent de la station AirPACA de Crau, localisée au nord-ouest de Fos (figure 1), avec un pas de temps quart-horaire.

Le quartier des Carabins à Fos-sur-Mer est bordé par deux axes routiers importants et caractérisés par un important trafic poids-lourds, mais distants d'au moins 700 m du site de mesure (RN 568 avec 27 000 véhicules.jour⁻¹ dont 13 % de poids-lourds et RN 569 avec 11 000 véhicules.jour⁻¹, DIRMED, 2011). À l'est, le quartier des Carabins jouxte un autre quar-

tier résidentiel (Le Mazet) et le centre-ville au sud-est. Les activités industrielles les plus proches du site de Fos/Carabins sont des dépôts pétroliers, une raffinerie et un complexe sidérurgique (hauts-fourneaux, atelier d'agglomération, cokerie, aciérie notamment). Le reste de la ZIP s'étend au sud-ouest et se compose d'incinérateurs de déchets industriels et ménagers, de sites pétrochimiques, de zones de stockage de minerais (charbon, bauxite) et d'un terminal conteneurs. Les autres centres industriels de la région sont localisés à l'est et au sud-est (Berre-Rognac, Châteauneuf-La Mède, Martigues-Lavéra), tout comme les principaux centres urbains (Martigues, Marignane, Marseille). Dans les autres directions et au-delà de la ZIP, le site de Fos/Carabins est relativement isolé de sources d'émissions anthropiques supplémentaires par la présence de la plaine de Crau (nord), du parc naturel régional de Camargue (ouest) et de la Méditerranée (sud) (figure 1). On peut enfin ajouter que la zone d'étude comporte particulièrement peu de reliefs, hormis la présence de collines (100 à 200 m d'altitude) en bordure de l'étang de Berre, et la chaîne des Alpilles (200 à 500 m) au nord de la plaine de Crau.

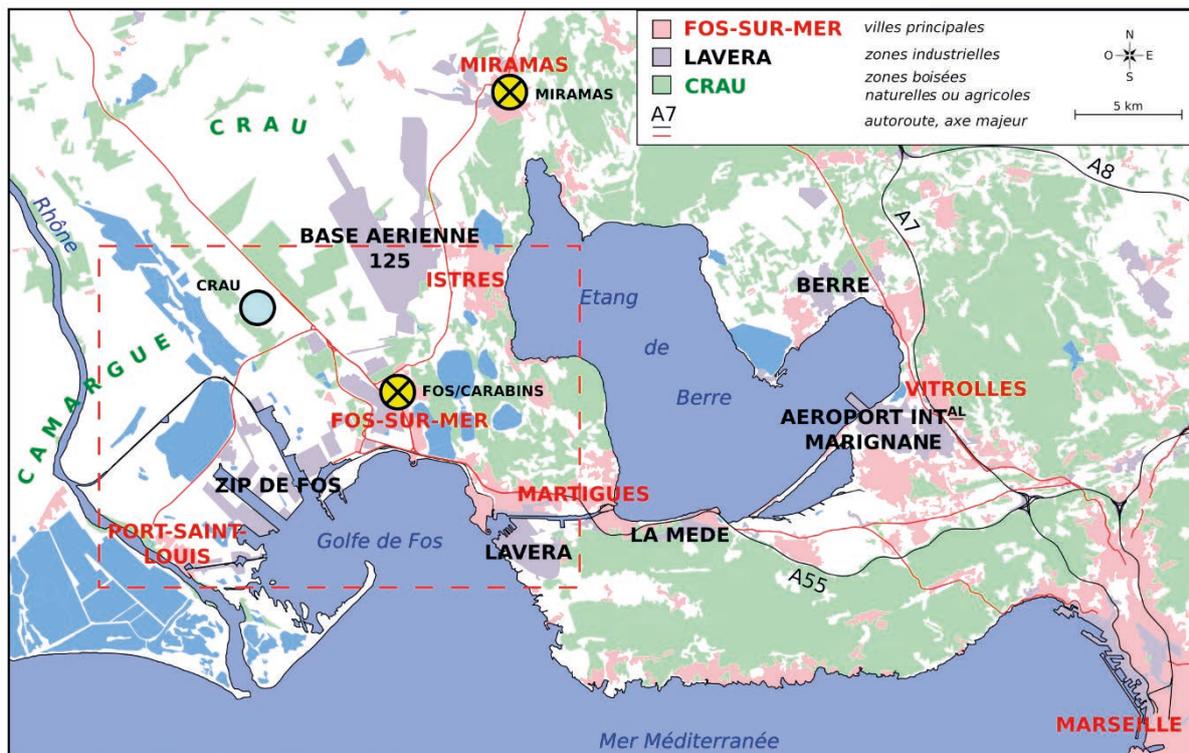
Les vents dominants sur la région sont orientés au nord-ouest (mistral) et au sud-est. En période estivale, on note également des phénomènes de brises thermiques relativement fréquents, dont les directions sont sud ou sud-est (brise de mer) et nord-est (brise de terre).

On peut noter qu'aucun incident particulier n'a eu lieu sur la zone concernée par l'étude pendant la période de campagne, excepté un incendie rapidement maîtrisé sur le complexe sidérurgique à Fos-sur-Mer le 6 juin vers 15h30 (ARIA, 2011). Les résultats présentés ci-après indiquent par ailleurs que celui-ci n'a eu aucune incidence visible sur les mesures.

2.2. Instrumentation

La grande majorité des instruments de mesures en continu utilisés sont présents au sein de la plate-forme instrumentée MASSALYA de l'université Aix-Marseille stationnée sur le site de Fos/Carabins pendant toute la campagne de mesures. L'ensemble de l'instrumentation présente sur les sites de Fos et Miramas est indiquée dans le tableau 1.

Le comptage et la granulométrie des particules grossières ont été effectués par deux compteurs optiques (OPC 1108 GRIMM, Allemagne) selon 15 classes de tailles entre 0,3 et 20 μm de diamètre. Les particules dans la gamme allant de 0,01 à 1 μm ont été caractérisées par un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) suivant 44 classes de tailles (CPC 5403, GRIMM, Allemagne). L'appareil est équipé d'un long DMA (*Differential Mobility Analyser*) type Vienna et d'une source radioactive ²⁴¹Am.



Source cartographique : Observatoire SIG Ouest-Provence

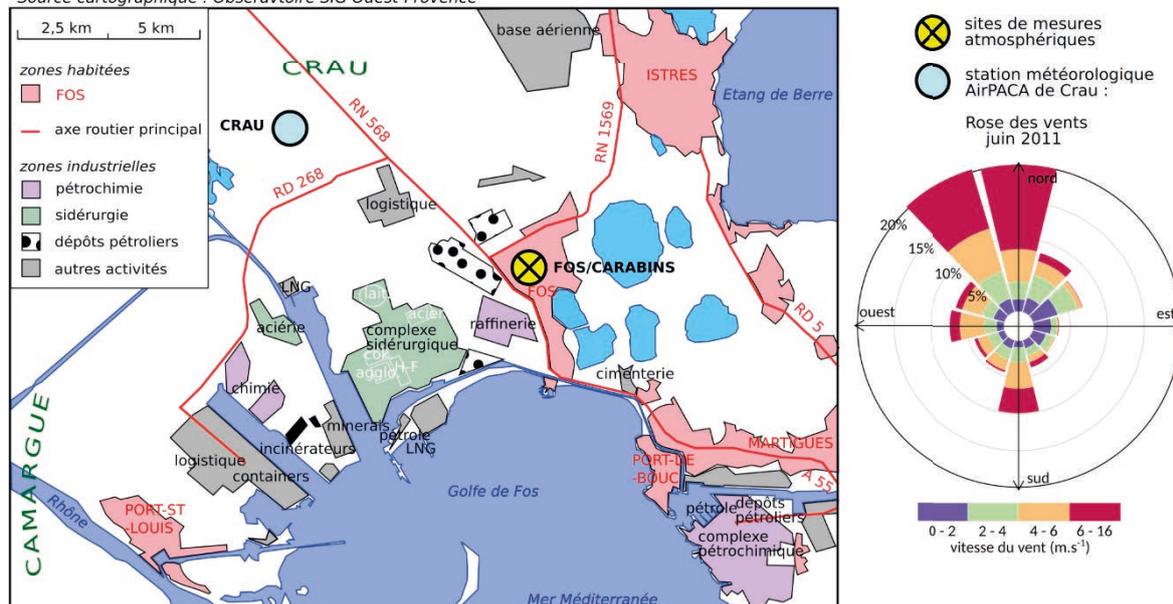


Figure 1. Localisation des sites de mesures à Miramas et Fos/Carabins et environnement industriel autour du site de Fos/Carabins, ainsi que de la station météorologique de Crau (AirPaca) et la rose des vents déterminée sur la période d'étude.

Localisation of the measurement sites in Miramas and in Fos/Carabins and industrial surroundings of the site in Fos/Carabins, as well as the meteorological station of Crau (AirPaca) and the windrose determined over the study period.

Tableau 1. Récapitulatif des mesures réalisées à Fos/Carabins et Miramas.
Summary of measurements realised in Fos/Carabins and Miramas.

Type de mesure	Fos/Carabins	Miramas	fréquence
Particules	0,01 μm – 1 μm (SMPS)		7 minutes
<i>granulométrie</i>	0,3 μm – 20 μm (OPC)	0,3 μm – 20 μm (OPC)	1 minute
Particules	Chimie selon granulométrie (0,02 μm – 1,2 μm ; AMS)		1 minute
<i>chimie</i>	Carbone-suie (MAAP)		2 minutes
COV	Analyses en ligne (PTR-MS)		5 minutes
		Analyses hors ligne (canisters)	8 heures
AirPaca <i>surveillance</i>	PM ₁₀ , SO ₂ , O ₃ HAP, benzène, As, Cd, Ni, Pb	PM ₁₀ , SO ₂ , O ₃	15 minutes ponctuels

La mesure du carbone-suie (fraction réfractaire de l'aérosol, dite aussi *black-carbon*) dans les particules a été réalisée au moyen d'un analyseur MAAP 5012 (*Multi-Angle Absorption Photometer*, Thermo Scientific, USA). La composition chimique des particules entre 0,02 et 1 μm de diamètre a été déterminée grâce à un spectromètre de masse aérosol (HR-ToF-AMS Aerodyne, USA). Il permet d'identifier de manière quantitative les fractions chimiques majeures des particules en temps réel (matière organique, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻ et HAP totaux) et suivant leur taille.

La mesure en ligne des Composés Organiques Volatils (COV) a été réalisée par un spectromètre de masse de type temps de vol à ionisation par transfert de proton (PTR-ToF-MS 8000 Ionicon Analytik, Autriche). Ces mesures ont été effectuées sur le site à compter du 17 juin, pour la deuxième moitié de la campagne et localisées dans la plate-forme MASSALYA à Fos/Carabins.

Le site de Miramas était équipé d'un compteur optique des particules entre 0,3 et 20 μm de diamètre (OPC 1108 GRIMM, Allemagne) et de prélèvements par canisters pour l'analyse de COV. Ces derniers ont été analysés par le PTR-ToF-MS utilisé à Fos/Carabins.

Les données de surveillance fournies par l'AASQA AirPaca sont toutes au pas de temps quart-horaire. Les deux sites concernés disposent de mesures des PM₁₀, obtenues au moyen d'analyseurs TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*, Thermo Scientific, USA), de mesures de SO₂ et O₃ (Environnement SA).

L'exploitation des données a été réalisée au moyen du logiciel IgorPro 6 (Wavemetrics, USA) et du logiciel R (R Core Team, 2016) avec notamment le package « openair » (Carslaw et Ropkins, 2012).

3. Résultats

3.1. Identification des épisodes de pollution

Les conditions météorologiques relevées pendant la campagne en juin 2011 (voir figures 1 et 2) sont dans les normales saisonnières, avec toutefois une plus large prédominance de mistral, déterminé comme étant de secteur nord-ouest d'au moins 4 m.s⁻¹, pouvant perdurer plus d'une semaine. Les périodes de brises thermiques sont en revanche limitées à 2 ou 3 jours consécutifs au maximum. À noter également de fortes pluies rencontrées en début de mois (100 mm cumulés de précipitations entre le 1^{er} et le 5 juin), qui ont ensuite laissé place à un fort ensoleillement tout le reste du mois. Ces conditions météo variées ont entraîné l'observation d'épisodes de pollution de l'air diversifiés. Ceux-ci ont notamment été identifiés sur la base de périodes de pics SMPS en nombre de particules dans la gamme 0,01-1 μm (au moins un pic > 40 000 particules.cm⁻³ par jour), comme le montre la figure 2, associés à des élévations du niveau de SO₂ à Fos comme à Miramas (au moins un pic > 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ par jour dans l'une des deux stations). Ces épisodes ont toujours eu lieu en l'absence de mistral (figure 2), à savoir :

- lors de la première semaine de mesure, par vents faibles et peu établis ainsi que des tempéra-

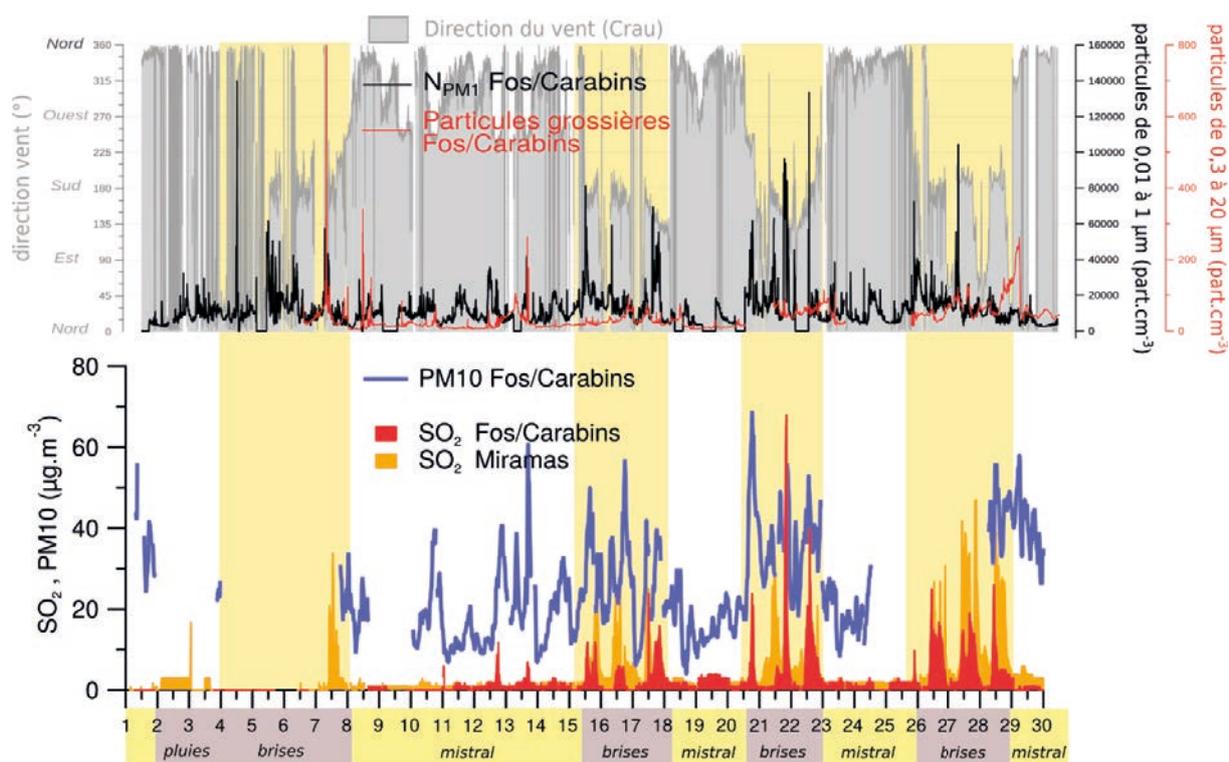


Figure 2. Nombre de particules (gamme 0,01 - 1 μm et 0,3 - 20 μm), masse de PM_{10} et niveaux de SO_2 à Fos/Carabins ainsi que niveaux de SO_2 à Miramas. Les épisodes de pollution identifiés figurent en grisé.

Number of particles (0,01 - 1 μm and 0,3 - 20 μm size ranges), mass of PM_{10} and SO_2 levels in Fos/Carabins, and SO_2 levels in Miramas. The identified pollution episodes appear in grey.

tures relativement basses succédant à des pluies intenses (4-7 juin) - périodes de brises thermiques (15-17 juin / 20-22 juin / 25-29 juin) alternant entre le secteur sud en journée et nord ou nord-est la nuit.

3.2. Caractéristiques granulométriques et nombre de particules

Le nombre moyen de particules dans la gamme 0,01-1 μm (mesure SMPS) pendant la campagne est de 12 000 particules. cm^{-3} , avec plusieurs pics dépassant 100 000 particules. cm^{-3} .

En moyenne sur le mois, plus de 80 % de ces particules ont un diamètre inférieur à 0,1 μm . Si on peut remarquer sur la figure 2 une légère élévation du fond régional lors des épisodes de pollution, ces derniers se distinguent principalement par l'apparition soudaine de pics intenses. Ces épisodes coïncident généralement avec les pics de SO_2 , même si ces derniers sont relativement limités en intensité. En revanche, on peut remarquer que les pics SMPS ne coïncident jamais avec les mesures OPC, à deux exceptions près (les 7 et 13 juin). Par ailleurs, ces mesures OPC (nombre de particules dans la gamme 0,3-20 μm) présentent un niveau de fond supérieur à Fos qu'à Miramas (valeurs

médianes à 22,6 et 16,6 particules. cm^{-3} , respectivement), et l'apparition de pics intervient indépendamment dans les deux sites. Ces mesures OPC ainsi que les niveaux PM_{10} présentent peu de correspondances avec l'apparition des pics en nombre de particules dans la gamme 0,01-1 μm ou en SO_2 (figure 2).

Le secteur sud semble être une origine commune à l'augmentation des concentrations de l'ensemble de ces 4 paramètres (SMPS, OPC, PM_{10} et SO_2), pointant les sources d'émissions industrielles localisées sur la ZIP de Fos et le complexe pétrochimique de Lavéra (figure 1).

L'inversion de la direction du vent liée aux effets de brises thermiques en fin de nuit, qui s'oriente alors au nord ou nord-est (Michelot, 2014 ; Michelot et Carrega, 2014), entraîne une baisse importante mais brève des concentrations en particules (nombre et masse de PM_{10}) et SO_2 . Celles-ci repartent en forte hausse dès le retour du vent de sud ou sud-est (figure 2). Un léger changement de direction du vent peut aussi s'observer par mistral (Michelot, 2014), qui peut basculer à l'ouest au niveau de la station de Crau en soirée, comme on le voit les 10, 12 et 13 juin. Cela entraîne alors au contraire une augmentation des niveaux de PM_{10} et, les 12 et 13 juin, des niveaux de SO_2 et du nombre de particules.

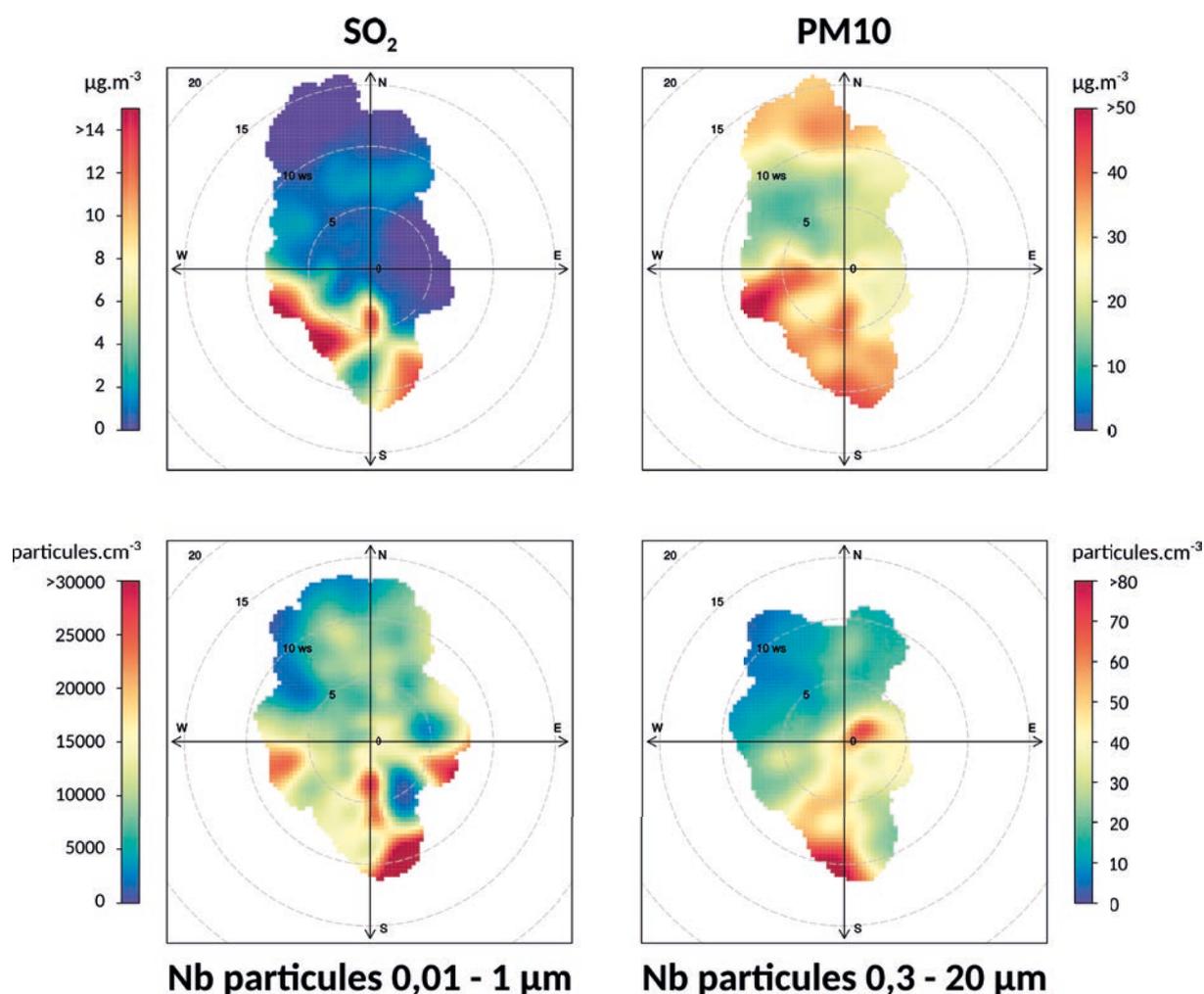


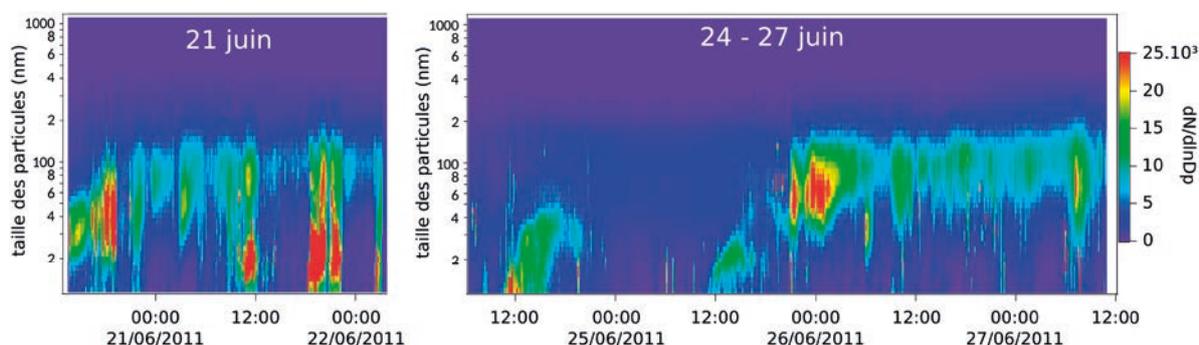
Figure 3. Roses des pollutions (valeurs moyennes selon la direction et la vitesse du vent, données AirPACA, station de Crau) obtenues pour les mesures de SO₂, masse de PM₁₀ (données AirPACA – Fos/Carabins) et de nombre de particules dans la gamme 0,01-1 µm (SMPS) et 0,3-20 µm (OPC).

Pollution roses (mean values according to wind direction and speed, AirPACA Crau station data) obtained for SO₂ and PM₁₀ mass measurements (AirPACA Fos/Carabins station), and for particle numbers in the 0,01-1 µm (SMPS) and 0,3-20 µm (OPC) ranges.

D'autre part, les roses de pollution en particules ultrafines et SO₂ apparaissent relativement proches, alors que les roses de pollution en nombre de particules grossières et en masse de PM₁₀ présentent des différences marquées, avec notamment des contributions significatives du secteur nord par vent fort (PM₁₀) ou faible (OPC) absentes des mesures SO₂ et SMPS (figure 3). Les niveaux de PM₁₀ comme le nombre de particules de 0,3 à 20 µm (OPC) semblent traduire un fond régional des teneurs en particules, parfois impactés par des épisodes localisés en ce qui concerne les mesures en nombre de 0,3 à 20 µm. En revanche, les données SMPS (nombre de particules dans la gamme 0,01-1 µm) comme les mesures de SO₂ refléteraient notamment l'impact direct des émissions locales, en particulier industrielles. Les

mesures SMPS fournissent aussi des informations sur les événements d'ampleur régionale, de photochimie notamment, comme en témoignent les épisodes de nucléation photochimique caractéristiques commençant vers 12 h les 24 et 25 juin (figure 4). La réaction de COV et de gaz avec des oxydants très réactifs tels que les radicaux libres et l'ozone produits par le rayonnement solaire entraîne leur oxydation en des composés généralement moins volatils et ainsi l'apparition de particules ultrafines en relativement grand nombre. Celles-ci peuvent s'agglomérer et voir d'autres COV s'adsorber, entraînant ainsi simultanément une baisse de leur nombre avec une augmentation de leur taille, qui se traduit par un aspect de « panache photochimique » sur la représentation de la figure 4.

Figure 4. Évolution du nombre (échelle de couleurs) et de la taille des particules les 21 juin et 24 au 27 juin.
Evolution of particle number (color scale) and particle size on June 21 and on June 24 to 27.



Le facteur commun à l'ensemble des épisodes de pollutions identifiés est le caractère soudain et répété avec lequel surviennent les pics intenses en nombre de particules dans la gamme 0,01-1 μm , de même que la rapidité à laquelle le fond régional est ensuite retrouvé. La journée du 21 juin illustre parfaitement ce phénomène, comme on peut le voir sur la figure 4, avec les apparitions brusques et successives de plusieurs pics intenses de jour comme de nuit. La concordance de ces pics avec ceux en SO_2 et la granulométrie particulièrement fine des particules dont le mode est centré autour de 20 nm corroborent l'hypothèse de la nature industrielle locale de ces événements de pollution atmosphérique (Weitkamp, 2005 ; Fernandez-Camacho, 2010 ; El Haddad *et al.*, 2011, 2013 ; Gonzalez et Rodriguez, 2013). Si on admet que les émissions industrielles sont relativement constantes, la rapidité d'apparition des pics semble indiquer que les panaches industriels auxquels est soumis le site de mesures se dispersent relativement peu à cette distance, et que les conditions de vent jouent ainsi un rôle primordial dans l'exposition du site aux émissions industrielles locales, comme cela a pu être identifié dans d'autres circonstances (Michelot, 2014 ; Michelot et Carrega, 2014). Cela est aussi confirmé par les roses de pollution en SO_2 comme pour les mesures SMPS, pour lesquelles les concentrations élevées sont cantonnées à des directions très précises (figure 3). D'autre part, pour les épisodes qui apparaissent en matinée, on peut également suspecter une accentuation de l'effet de concentration des polluants atmosphériques à la surface à ce moment de la journée en raison de la modification de la stabilité thermique de l'air, induisant une réduction de l'épaisseur de la couche limite, comme cela peut être souvent observé (Michelot, 2014 ; Michelot et Carrega, 2014).

Si la majorité de ces pics dans la gamme 0,01-1 μm ont une granulométrie très faible, on rencontre aussi des modes de distribution centrés autour de 40 nm (20 juin) ou 60 nm (25-27 juin), mais jamais au-delà

de 100 nm (figure 4). D'autre part, des périodes théoriquement peu soumises aux influences industrielles (mistral) présentent aussi des modes granulométriques extrêmement faibles, caractéristiques de la formation de particules par photochimie, comme l'illustre la journée du 24 juin (figure 4). L'intensité des phénomènes photochimiques reste toutefois nettement plus limitée en nombre total (< 20000 particules. cm^{-3}) que les épisodes de pollution identifiés.

3.3. Diversité de la composition chimique des particules

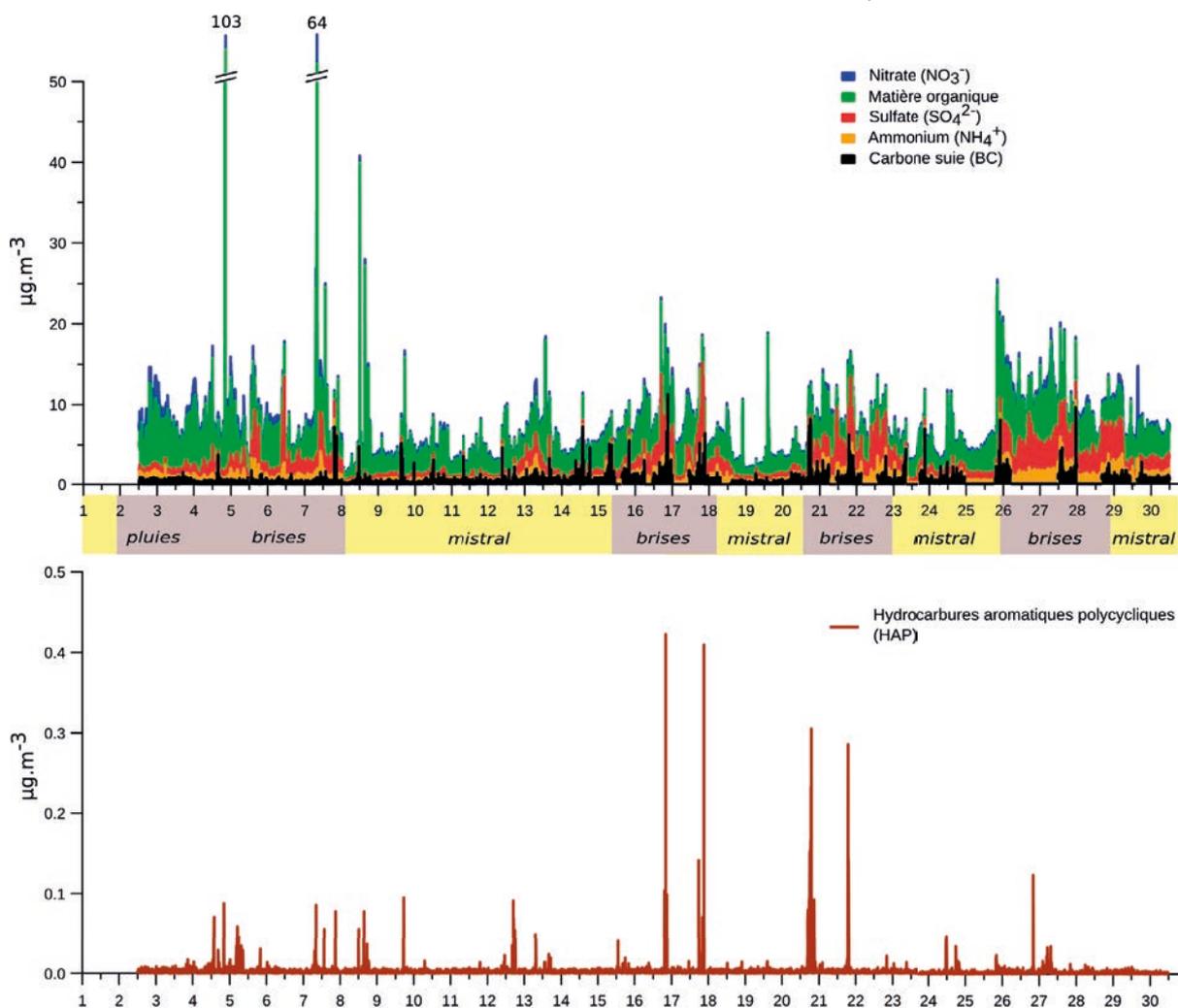
Les PM_{10} mesurées par HR-ToF-AMS pendant la campagne sont en moyenne majoritairement constituées de matière organique ($3,3 \mu\text{g.m}^{-3}$) et de sulfates ($1,5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les ions ammonium et nitrate ainsi que le carbone-suie (black carbon, BC) comptent pour environ $0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ chacun. Cette composition moyenne est remarquablement proche de celle rencontrée à Marseille en juillet 2008 et qui avait d'ailleurs révélé l'impact notable des zones industrielles de Fos/étang de Berre sur les pics de PM_{10} à Marseille (El Haddad, 2011). On peut aussi noter la faible contribution des ions chlorures (moyenne de $0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$) par rapport à ce qui a pu être rencontré sur les côtes méditerranéennes ; toutefois ces ions étaient alors généralement associés aux particules supérieures à $1 \mu\text{m}$ qui ne sont pas prises en compte ici par l'instrumentation AMS (Piazzola, 2012).

Quoi qu'il en soit, ces valeurs moyennes masquent de fortes variations, notamment concernant les parts relatives que prennent ces grandes classes chimiques dans la composition des PM_{10} . Leur évolution (hors chlorures) relevée pendant la campagne à Fos/Carabins est représentée sur la figure 5. Les quatre périodes de pollution intense identifiées par le nombre de PM_{10} sont moins nettes mais toujours visibles en termes de concentration massique en PM_{10} . On peut facilement constater que chacun de ces épisodes présente des particules de composition chimique différente.

Les deux épisodes enregistrés lors des périodes de brises des 15-17 juin et des 20-22 juin sont associés à des pics en HAP (figure 5), mais ce sont paradoxalement les épisodes qui contiennent le moins de matière organique, témoignant de la singularité de chaque épisode de pollution. Si le premier est caractérisé par une forte teneur en carbone-suie et dans une moindre mesure en matière organique et en sulfates, ces derniers (35,7 %) contribuent presque autant que la matière organique (42,6 %) dans la composition chimique mesurée par AMS entre le 20 et le 22 juin. On peut également noter une augmentation de la concentration en ions ammonium jusqu'à environ $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne lors de ces deux épisodes. Ces caractéristiques sont en accord avec l'exposition du site aux émissions pétrochimiques proches provenant notamment de Lavéra, comme l'ont montré les mesures SMPS et SO_2 (figure 3).

La période de pluies en début de mois (2-7 juin) montre des particularités singulières, avec des pics très élevés et très majoritairement constitués de matière organique. Ces pics de matière organique dépassent $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à trois reprises mais ne sont pas associés à des teneurs particulièrement élevées en HAP. On a pu voir que ces pics ont une granulométrie très fine, mais les mesures OPC montrent également plusieurs pics en nombre de particules (figure 2), notamment dans la gamme de tailles entre $0,3$ et $0,65 \mu\text{m}$. La présence de sulfates est plus limitée que lors des épisodes obtenus par vent de sud, mais la concentration en nitrates est en revanche plus élevée. Le carbone-suie est également très peu présent, avec une concentration proche de celle enregistrée par mistral (période du 8 au 14 juin, par exemple, figure 5). On peut faire plusieurs hypothèses sur la nature plus âgée de ces masses d'air, ou sur un mélange de masses d'air, mais cela reste très difficile à interpréter à ce stade. D'autre part,

Figure 5. Concentrations des principales fractions chimiques et des HAP dans les particules (PM_{10}).
Major chemical fractions and PAH concentrations in PM_{10} .



on peut attribuer au moins en partie au lessivage par les pluies, moins efficace sur les particules ultrafines, la contribution élevée et le comportement complexe de cette fraction granulométrique lors de cet épisode.

La période de brises thermiques observée en fin de mois se distingue également des autres épisodes de pollution. Elle montre des teneurs élevées à la fois en sulfates, en carbones-suie et en matière organique, et les ions ammonium sont également présents à un niveau important. En revanche, on note une quasi-absence du signal caractéristique des HAP. Lors des brises thermiques, les vents alternent en direction sud la journée et nord-est la nuit, mais cette alternance n'est pas visible, ni sur la composition chimique des particules, ni sur leur nombre et leur granulométrie. Là encore, les particularités des caractéristiques physico-chimiques de particules rendent les interprétations compliquées sur l'origine des masses d'air, par exemple, même si une contribution forte des émissions industrielles est probable.

3.4. Variation des concentrations en COV

Les résultats concernant les mesures de COV montrent que la plupart des fragments détectés par PTR-MS caractéristiques des hydrocarbures augmentent fortement lors des épisodes de pollution aux particules discutés précédemment, en comparaison avec leur niveau de fond mesuré le reste de la période de mesure. Le naphthalène, par exemple, est mesuré jusqu'à 0,87 ppb_v le 20 juin, et le benzène et le toluène atteignent 1,38 et 5,70 ppb_v le 21 juin, respectivement. Toutefois, les moyennes mesurées restent relativement modérées, comme en témoigne la moyenne de 0,15 ppb_v établie pour le fragment m/z 79 (benzène), alors que les prélèvements d'AirPACA par échantillonnage passif sur le même site indiquent une moyenne annuelle de 0,44 ppb_v (AirPACA, 2011) comparable à celle mesurée dans la région de Dunkerque (Roukos, 2009). Les niveaux moyens mesurés à Miramas au cours de la présente campagne sont aussi du même ordre de grandeur, mais ne permettent pas de vérifier la présence de pics plus intenses en raison de la durée des prélèvements par canisters (voir tableau 1). De même que la composition chimique des particules, les teneurs en COV présentent de fortes variations selon les épisodes considérés. La figure 6 permet de constater, en ce qui concerne les fragments de type hydrocarbures, que les variations de concentrations se font aussi de manière très brusque.

Les pics sont relativement brefs lors de l'épisode de vent de sud du 21 au 23 juin. Une bonne corrélation est observée le 20 juin avec les pics de SO₂, le nombre de particules et les NO_x. En revanche, ils apparaissent le 21 hors période de pic en SO₂ notamment, mais des niveaux élevés en particules et en NO_x sont toujours présents. On retrouve cette situation dans la nuit

de 22 au 23 juin. Cela indique à nouveau la présence de plusieurs sources, où les particules et les COV ne sont pas nécessairement accompagnés de SO₂.

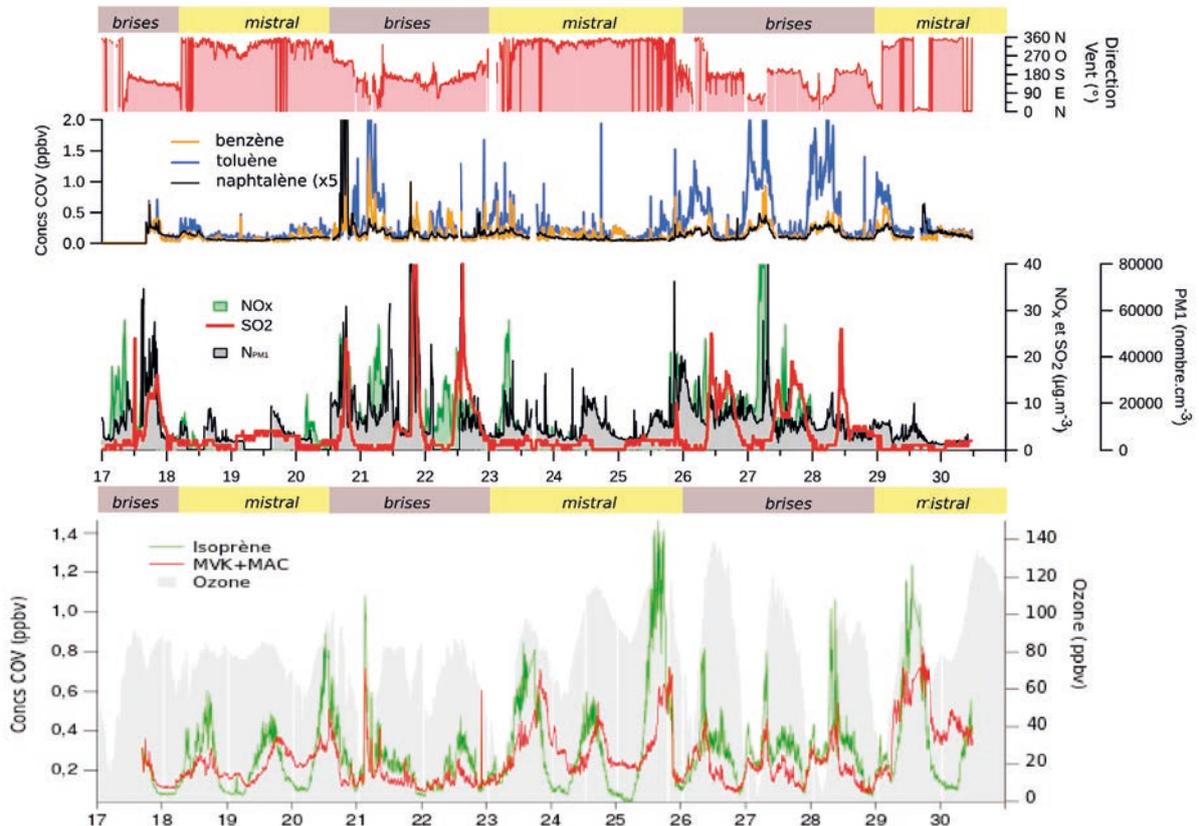
Des périodes d'augmentation des niveaux, en toluène et naphthalène notamment, se succèdent sur des plages de plus de 12 heures, lors du régime de brises thermiques installé entre le 26 et le 29 juin. Ces augmentations correspondent à un niveau de base en particules globalement élevé, avec plusieurs pics en nombre de PM₁ ainsi qu'en NO_x. Il est particulièrement intéressant de constater l'alternance parfaite entre les augmentations des concentrations en COV et celles en SO₂, aux changements de direction des brises. Les COV sont élevés la nuit et en matinée par brise de terre (nord-est), alors que le site est exposé au SO₂ en journée entre 11h et minuit par brise de mer (sud). Une hypothèse plausible serait l'influence des dépôts pétroliers situés au nord du site la nuit et des activités pétrochimiques situées au sud le jour. La présence des pics de particules et de NO_x reste cependant difficile à expliquer par vent de nord par les seules émissions des dépôts pétroliers et pourrait provenir d'un site plus distant (Berre) ou de la base aérienne d'Istres située également au nord du site de mesures (voir figure 1).

Quoi qu'il en soit, les courbes de concentrations en COV, typiques de l'activité photochimique, permettent d'écarter cette origine pendant les deux épisodes de pollution discutés (21-23 juin et 26-29 juin). Lors des périodes de mistral, en l'absence de pollution intense, on retrouve une évolution classique avec un léger décalage qui montre la transformation de l'isoprène photochimique en MVK/MAC, et de manière cohérente aux variations d'ozone (figure 6). En revanche, les épisodes de pollutions montrent des pics pour ces composés parfaitement synchrones et dissociés de l'ozone. Ils apparaissent notamment en pleine nuit, le 21 juin, ou en début de matinée, entre les 26-27-28 juin. Cela indique l'origine primaire de ces composés et l'absence d'activité photochimique significative lors de ces périodes.

4. Conclusions

La campagne de mesures intensives réalisée en juin 2011 à Fos-sur-Mer et Miramas a pu montrer dans l'ensemble une forte exposition du site de Fos/Carabins en polluants atmosphériques par vent de sud, mais aussi de secteur nord lors des brises thermiques. Si les niveaux moyens pour l'ensemble des polluants suivis sont comparables à ceux d'un grand centre urbain, on note cependant la présence de nombreux pics, remarquables par leur intensité. Le caractère brusque de l'apparition de ces pics semble lié aux conditions de vent qui peuvent diriger vers la ville de Fos-sur-Mer des panaches chargés en particules et en COV provenant de sources fixes et constantes

Figure 6. Concentrations en COV de type hydrocarbures (benzène, toluène, naphthalène), isoprène et méthylvinylcétone + méthacroléine (MVK+MAC) pour la période du 17 au 30 juin 2011, associées au nombre de particules et aux niveaux de SO_2 , NO_x et O_3 à Fos/Carabins, et à la direction du vent.
Hydrocarbon-type VOC (benzene, toluene, naphthalene), isoprene and MVK+MAC associated to particle number and SO_2 , NO_x and O_3 levels in Fos/Carabins in June 2011 and wind direction.



dans le temps, privilégiant l'hypothèse d'une origine industrielle. Les niveaux comparables relevés à Fos/Carabins et à Miramas indiquent qu'une faible dilution de ces panaches s'opère à cette échelle. Aussi, si on additionne l'ensemble des polluants, le site de Fos/Carabins a rarement été exempt de pollution, notamment lors des deux dernières semaines de mesures.

Les particules et les COV montrent des variations complexes, que ce soit en termes d'intensité ou de composition chimique, ce qui les rend difficiles à attribuer à une source, et les corrélations entre les différents paramètres sont aussi compliquées à établir. Il apparaît donc indispensable de mieux connaître les contributions relatives des sources potentielles, et de mieux comprendre les mécanismes qui conduisent à l'apparition des épisodes de pollution dans une zone avoisinant de nombreuses installations industrielles telle que la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer. Cela est d'autant plus essentiel que c'est un préalable incontournable à une meilleure connaissance de l'impact sanitaire de ce type de pollution.

L'absence d'adéquation entre les mesures réglementaires (PM_{10} et SO_2 notamment) et celles réalisées ici (nombre et granulométrie des particules, suivi des COV en temps réel) démontre le caractère complémentaire de ces différentes approches. Les résultats présentés ici indiquent le bénéfice considérable de coupler les mesures classiques des particules (masse des PM_{10} privilégiant les plus grosses particules) à des mesures du nombre de particules permettant de considérer la fraction ultrafine des particules, dont la part en nombre est nettement majoritaire au sein de l'aérosol émis par les sites industriels et le trafic caractérisant le type de territoire étudié.

Les auteurs tiennent à remercier les services des villes de Fos-sur-Mer et de Miramas pour avoir facilité l'accueil des matériels de mesures, ainsi que l'AASQA AirPACA pour l'accès aux données de ses stations de Fos, de Miramas et de Crau.

Références bibliographiques

AirPACA, 2010 : Qualité de l'air : ouest des Bouches-du-Rhône, zone étang de Berre. Bilan annuel.

AirPACA, 2011 : Qualité de l'air : ouest des Bouches-du-Rhône, zone étang de Berre. Bilan annuel.

AirPACA, 2012. Qualité de l'air : ouest des Bouches-du-Rhône, zone étang de Berre. Bilan annuel.

AirPACA, 2013. Qualité de l'air : ouest des Bouches-du-Rhône, zone étang de Berre. Bilan annuel.

AirPACA, 2014. Qualité de l'air : ouest des Bouches-du-Rhône, zone étang de Berre. Bilan annuel.

ARIA, 2011 : Base de données ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents), résultats de recherche d'accidents pour juin 2011 dans les Bouches-du-Rhône. [En ligne]. Ministère du Développement durable (SRT/BARPI). Disponible sur : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>

Billet S, Abbas I, Le Goff J *et al.*, 2009 : Génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface d'un aérosol urbano-industriel (PM_{2,5}), *Pollution Atmosphérique* 201, 91-101.

Carlsaw DC, Ropkins K, 2012 : openair — an R package for air quality data analysis, *Environmental Modelling & Software*, 27-28, 52-61.

DIRMED, 2012 : Recensement de la circulation 2011 sur le réseau de la DIR Méditerranée. [En ligne]. Service des Politiques de l'Exploitant et de la Programmation. Disponible sur : <http://www.dir.mediterranee.developpement-durable.gouv.fr>

El Haddad I, 2011 : Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique, méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille, thèse, université Aix-Marseille, 398 p.

El Haddad I, Marchand N, Wortham H *et al.*, 2011 : Primary sources of PM_{2,5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2039-2058.

El Haddad I, D'Anna B, Temime-Roussel B. *et al.*, 2013 : Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols : case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 7875-7894.

Fernandez-Camacho R, Rodriguez S, De la Rosa J *et al.*, 2010 : Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9615-9630.

Gonzalez Y, Rodriguez S, 2013 : A comparative study on the ultrafine particle episodes induced by vehicle exhaust : A crude oil refinery and ship emissions, *Atmospheric Research*, 120-121, 43-54.

GPMM (Grand Port Maritime de Marseille-Fos), 2015 : Informations clés. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.marseille-port.fr/fr/Page/Informations%20cl%C3%A9s/10363>

Kelly F, 2013 : Influence de la taille, la source et la composition chimique sur les effets sanitaires des particules. [En ligne]. *Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire (InVS)*, 1-2, 9-12. Disponible sur : <http://invs.santepubliquefrance.fr/fr/Publications-et-outils/BEH-Bulletin-epidemiologique-hebdomadaire>

Michelot N, 2014 : L'influence des topoclimats sur la pollution de l'air aux particules dans le Sud-Ouest des Alpes-Maritimes. Thèse, université de Nice Sophia-Antipolis, 416 p.

Michelot N, Carrega P, 2014 : Topoclimatologie et pollution de l'air dans les Alpes-Maritimes : mécanismes et conséquences en images. [En ligne]. *EchoGéo*, 29. Disponible sur : <http://echogeo.revues.org/13951>

Pascal L, Stempfelet M, Gorla S. *et al.*, 2011 : Pollution atmosphérique et hospitalisations pour pathologies cardiovasculaires, respiratoires et pour cancers, dans le secteur de l'étang de Berre, 2004-2007, France. [En ligne]. Rapport InVS, 65 p. Disponible sur : <http://www.invs.sante.fr/Publications-et-outils/Rapports-et-syntheses>

Peters A, Wichmann HE, Tuch T *et al.*, 1997 : Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155, 1376-1383.

Piazzola J, Sellegri K, Bourcier C *et al.*, 2012 : Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone, *Atmospheric Environment*, 54, 545-556.

R Core Team. R, 2016 : A language and environment for statistical computing. [En ligne]. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponible sur : <https://www.R-project.org/>

Rambaud JM, 2010 : L'identification des sources de pollution atmosphérique à l'échelle d'une région, une problématique complexe : l'exemple de la région Fos-étang de Berre, *Pollution Atmosphérique*, Numéro spécial, 19-20.

Riffault V, Arndt J, Marris H. *et al.* 2015 : Fine and ultrafine particles in the vicinity of industrial activities : a review, *Environmental Science and Technology*, 49 :21, 2305-2356.

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

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

Weitkamp EA, Lipsky EM, Pancras PJ *et al.*, 2005 : Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, *Atmospheric Environment*, 39, 6719-6733.