

Mesures du 1.3-butadiène, du benzène et de l'acrylonitrile dans l'air ambiant au niveau des zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme

Campagnes mutualisées 2020 – 2021

DQR 017-1

Atmo Normandie

3 Place de la Pomme d'Or, 76000 ROUEN

Tél. : +33 2.35.07.94.30

Fax : +33 2.35.07.94.40

contact@atmonormandie.fr



Avertissement

Atmo Normandie est l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air en Normandie. Elle diffuse des informations sur les problématiques liées à la qualité de l'air dans le respect du cadre légal et réglementaire en vigueur et selon les règles suivantes :

La diffusion des informations vers le grand public est gratuite. Atmo Normandie est libre de leur diffusion selon les modalités de son choix : document papier, communiqué, résumé dans ses publications, mise en ligne sur son site internet (<http://www.atmonormandie.fr/>), ... Les documents ne sont pas systématiquement rediffusés en cas de modification ultérieure.

Lorsque des informations sous quelque forme que ce soit (éléments rédactionnels, graphiques, cartes, illustrations, photographies...) sont susceptibles de relever du droit d'auteur elles demeurent la propriété intellectuelle exclusive de l'association. Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle de ces informations faite sans l'autorisation écrite d'Atmo Normandie est illicite et constituerait un acte de contrefaçon sanctionné par les articles L.335-2 et suivants du Code de la Propriété Intellectuelle.

Pour le cas où le présent document aurait été établi pour partie sur la base de données et d'informations fournies à Atmo Normandie par des tiers, l'utilisation de ces données et informations ne saurait valoir validation par Atmo Normandie de leur exactitude. La responsabilité d'Atmo Normandie ne pourra donc être engagée si les données et informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées, quelles qu'en soient les répercussions.

Atmo Normandie ne peut en aucune façon être tenue responsable des interprétations, travaux intellectuels et publications diverses de toutes natures, quels qu'en soient les supports, résultant directement ou indirectement de ses travaux et publications.

Les recommandations éventuellement produites par Atmo Normandie conservent en toute circonstance un caractère indicatif et non exhaustif. De ce fait, pour le cas où ces recommandations seraient utilisées pour prendre une décision, la responsabilité d'Atmo Normandie ne pourrait en aucun cas se substituer à celle du décideur.

Toute utilisation totale ou partielle de ce document, avec l'autorisation contractualisée d'Atmo Normandie, doit indiquer les références du document et l'endroit où ce document peut être consulté.

Rapport n° 1160-011

Le 17/02/2022

La rédactrice,

Marjolaine Ney

Le responsable du pôle Campagnes de mesure et
Exploitation des données

Sébastien Le Meur

Atmo Normandie – 3, Place de la Pomme d'Or - 76000 ROUEN

Tél. : 02 35 07 94 30 - mail : contact@atmonormandie.fr

<http://www.atmonormandie.fr/>

Résumé

En juin 2018, l'Anses publiait un rapport sur les polluants « émergents » dans l'air ambiant et identifiait le 1,3-butadiène et l'acrylonitrile parmi une liste de 13 polluants jugés prioritaires pour une surveillance réglementaire future. Peu de temps après la publication de ce rapport, la DREAL Normandie demandait aux industriels de la région, émetteurs de 1,3-butadiène, de benzène et d'acrylonitrile de mettre en place une surveillance de ces polluants dans l'air ambiant. Ainsi face à leurs intérêts convergents Atmo Normandie et ces industriels ont décidé de travailler à la mise en place de cette surveillance. En 2019 Atmo Normandie a tout d'abord proposé aux industriels concernés d'organiser une étude exploratoire et comparative de différentes solutions disponibles pour la mesure du 1,3-butadiène dans l'air ambiant afin d'améliorer les connaissances sur le sujet. En 2020 suite aux conclusions de cette étude Atmo Normandie a expérimenté le déploiement opérationnel de la mesure du 1.3-butadiène et du benzène par tubes actifs et de l'acrylonitrile par tubes passifs lors de 4 campagnes de 14 jours entre septembre 2020 et juillet 2021, afin d'aboutir à des moyennes annuelles de 1.3-butadiène, benzène et acrylonitrile comparables aux valeurs de référence existantes.

La mise en œuvre de cette campagne a présenté de nombreux challenges techniques et logistiques, 95% des prélèvements réalisés ont pu être exploités. La comparaison des moyennes annuelles ne révèle aucun dépassement des valeurs de référence pour l'exposition de la population générale (sites situés en dehors des zones industrielles). De plus les concentrations des sites hors zone industrielle sont légèrement supérieures ou du même ordre de grandeur que le témoin rural. L'impact sur les concentrations moyennes de 1.3-butadiène, benzène et acrylonitrile dans l'air ambiant autour des ZI du Havre et de Port-Jérôme apparaît donc limité sur les périodes considérées. Cependant pour certains sites en zone industrielle les mesures dépassent plusieurs valeurs de référence pour le 1.3-butadiène, le benzène et l'acrylonitrile. Par ailleurs l'étude a également mis en évidence des différences significatives de concentrations entre les campagnes. Ces différences ne sont pas toujours en lien avec l'exposition des sites aux vents en provenance des sources de pollution visées par l'étude. Les sites de l'étude situés dans l'enceinte des industriels ont donc pu être influencés par d'autres sources locales d'émissions.

Sommaire

1. Introduction	6
2. Éléments nécessaires à la compréhension du document	7
2.1. Contexte	7
2.2. Approche choisie	9
2.3. Matériels	13
2.4. Expression des résultats	14
2.5. Origine des données	15
2.6. Limites	15
3. Déroulement	16
4. Résultats	17
4.1. Conditions environnementales pendant les campagnes	17
4.2. Résultats de 1,3-butadiène	20
4.2.1. Fréquence d'exposition des échantillons aux vents	20
4.2.2. Variabilité des concentrations	21
4.2.3. Concentrations par campagne	22
4.2.4. Concentrations annuelles et comparaison aux valeurs de références	23
4.3. Résultats de benzène	24
4.3.1. Fréquence d'exposition des échantillons aux vents	24
4.3.2. Variabilité des concentrations	25
4.3.3. Concentrations par campagne	26
4.3.4. Concentrations annuelles et comparaison aux valeurs de référence	27
4.4. Résultats d'acrylonitrile	28
4.4.1. Fréquence d'exposition des échantillons aux vents	29
4.4.2. Concentrations par campagne	30
4.4.3. Concentrations annuelles et comparaison aux valeurs de référence	30
5. Discussion	31
6. Conclusion et perspectives	32
7. Bibliographie	33



Sigles, abréviations et définition

- AASQA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l’Air
- Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail
- CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
- CLP : Classification, Labelling, Packaging désigne le règlement CE n° 1272/2008 relatif à la classification, à l’étiquetage et à l’emballage des substances chimiques et des mélanges
- COV : Composés Organiques Volatils
- Directions de vents : N : Nord, NNE : Nord Nord Est, NE : Nord Est, ENE : Est Nord Est, E : Est, ESE : Est Sud Est, SE : Sud Est, SSE : Sud Sud Est, S : Sud, SSO : Sud Sud Ouest, SO : Sud Ouest, OSO : Ouest Sud Ouest, O : Ouest, ONO : Ouest Nord Ouest, NO : Nord Ouest, NNO : Nord Nord Ouest.
- DREAL : Direction Régionale de l’Environnement, de l’Aménagement et du Logement
- ECHA : European Chemical Agency
- FID : Flamme Ionisation Detector (détecteur à ionisation de flamme)
- GC : Gas Chromatography (chromatographie en phase gazeuse)
- IMT Nord Europe : Institut Mines-Télécom Nord Europe
- INERIS : Institut National de l’Environnement industriel et des RISques
- INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
- LCSQA : Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l’Air
- MS : Spectrométrie de Masse
- OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (USA)
- PRSQA : Programme Régional de Surveillance de la Qualité de l’Air
- Travailleurs tiers : dans le cadre de ce rapport travailleurs des entreprises voisines de celles concernées par la surveillance et susceptibles d’être exposés à leurs émissions dans l’air
- VTR : Valeur Toxicologique de Référence
- ZI : Zone Industrielle

1. Introduction

Depuis 2013 Atmo Normandie a mis en place une surveillance en continu de plusieurs composés organiques volatils dans l'air ambiant, dont le benzène et le 1,3-butadiène, à proximité des zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme¹. En France le benzène est un polluant réglementé dans l'air ambiant, ce qui n'est pas le cas du 1,3-butadiène, uniquement cité dans la Directive Européenne 2008/50/CE [1] comme un composé précurseur de l'ozone. Néanmoins dans un rapport publié en juin 2018 [2], l'Anses² a classé le 1,3-butadiène ainsi que l'acrylonitrile, 2 composés émis par certaines industries présentes sur les zones industrielles du Havre et de Port Jérôme, parmi les 13 polluants jugés prioritaires pour une future surveillance réglementaire dans l'air ambiant.

Ainsi en 2019, face aux interrogations posées par la mise en place d'une surveillance plus intensive du 1,3-butadiène, du benzène et de l'acrylonitrile au niveau des zones industrielles du Havre et de Port Jérôme, Atmo Normandie a proposé à ses partenaires industriels émetteurs de ces composés d'organiser une étude préparatoire [3] afin d'améliorer les connaissances sur le sujet et de statuer sur la solution la plus appropriée permettant de garantir des résultats de mesure susceptibles d'être comparés aux valeurs de référence sanitaires notamment pour le 1,3-butadiène. Les campagnes de mesure menées en mars et juin 2019 ont permis de montrer que la méthode des tubes actifs³ donnait des résultats très encourageants pour le 1,3-butadiène avec des limites de quantification adaptées par rapport aux valeurs de référence sanitaires. Le travail de recherche mené parallèlement par l'IMT⁴ Lille Europe [4] a néanmoins mis en évidence que des précautions particulières devaient être prises pour que cette solution permette un prélèvement quantitatif et de qualité (maintien d'une température « contrôlée » lors du prélèvement, récupération rapide des échantillons en vue de leur analyse et conservation au réfrigérateur, augmentation de la quantité d'adsorbant pour pouvoir prélever jusqu'à 4 jours). Du fait de ces précautions et du besoin de tester un déploiement opérationnel sur plusieurs sites (hors stations de mesure climatisées) de la solution retenue pour le 1,3-butadiène, Atmo Normandie a proposé aux 4 industriels concernés de continuer en 2020-2021 le partenariat initié en 2019 sur cette thématique afin de mettre en œuvre cette surveillance dans un cadre mutualisé.

Ce rapport présente l'approche choisie pour la réalisation de la campagne de mesures, la méthodologie, le déroulement de la campagne ainsi que les résultats obtenus. Les objectifs à partir des résultats d'analyses obtenus sont :

- o Comparer les moyennes annuelles pour les polluants recherchés (1,3 butadiène, benzène et acrylonitrile), sur chacun des sites aux valeurs de référence disponibles au regard de l'exposition de la population et des travailleurs des entreprises voisines de celles concernées par la surveillance (travailleurs tiers) ;
- o Etudier la représentativité annuelle de l'échantillonnage (4 x 14 jours dans l'année) ;
- o Analyser les résultats en lien avec les conditions météorologiques (direction et vitesse du vent en particulier), la localisation des points de mesure par rapport aux sources des substances recherchées;

¹ Dans les stations de Port Jérôme sur Seine (rue Maridor), Quillebeuf sur Seine (Phare), Le Havre (rue Massillon), Gonfreville l'Orcher (mairie)

² Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

³ Tube permettant le piégeage des polluants présents dans l'air ambiant. Le transfert des polluants de l'air vers le tube étant assuré par une pompe.

⁴ IMT : Institut Mines-Télécom

- o Réaliser un retour d'expérience scientifique et technique de la campagne et le cas échéant faire des propositions d'évolution ou d'ajustement pour la suite de la surveillance.

Le présent rapport s'adresse en premier lieu aux membres d'Atmo Normandie et en particulier aux industriels concernés, l'ARS et la DREAL. Il est également téléchargeable depuis le site internet <http://www.atmonormandie.fr/>, rubrique 'Publications' pour tout public intéressé.

2. Eléments nécessaires à la compréhension du document

2.1. Contexte

En juin 2018, l'Anses publiait un rapport sur les polluants « émergents » dans l'air ambiant [2] et identifiait le 1,3-butadiène et l'acrylonitrile parmi une liste de 13 polluants jugés prioritaires pour une surveillance réglementaire future. Peu de temps après la publication de ce rapport, la DREAL⁵ Normandie demandait par arrêté préfectoral à certains industriels de la région émetteurs de 1,3-butadiène, de benzène et d'acrylonitrile (Figure 1) de mesurer le niveau d'exposition des populations riveraines et des travailleurs tiers dans l'air ambiant, en les comparant à des valeurs de référence sanitaires.

⁵ DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

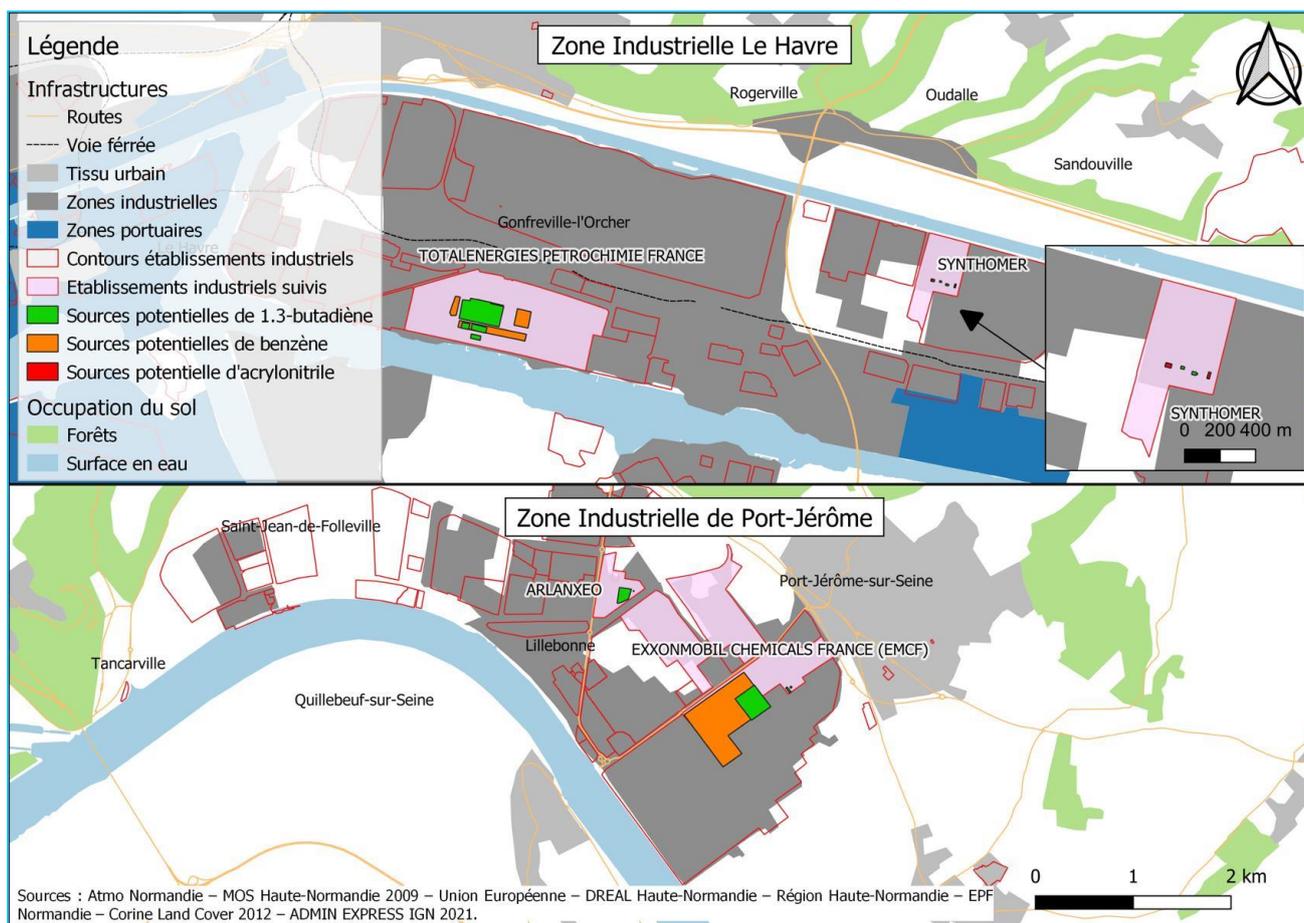


Figure 1 : Localisation des émetteurs potentiels de 1,3-butadiène, benzène et acrylonitrile.

En raison de sa connaissance du sujet, Atmo Normandie a soulevé plusieurs points de vigilance concernant la mise en place de la surveillance. Classiquement pour ce type d'étude la méthode des tubes passifs est souvent utilisée. Or des études [3] ont montré qu'ils n'étaient pas adaptés à tous les composés et avaient notamment tendance à sous-estimer les niveaux de 1,3-butadiène, en particulier en proximité de sources où des fortes variations de concentrations sont parfois observées.

Atmo Normandie, dans le cadre de son Programme de Surveillance de la Qualité de l'Air 2017 -2021 (programme 3-1 action 2) a donc proposé aux industriels concernés d'organiser une étude comparative de différentes solutions disponibles pour la mesure 1,3-butadiène dans l'air ambiant afin d'améliorer les connaissances sur le sujet. Les industriels ont répondu favorablement à cette initiative et ont permis l'organisation de deux campagnes de mesure, sur la zone de Port-Jérôme puis sur celle du Havre, entre mars et juin 2019 [3]. Dans le cadre de cette étude exploratoire sur la mesure du 1,3-butadiène, Atmo Normandie a par ailleurs pu bénéficier du soutien logistique et technique de ses homologues d'Atmo Grand-Est [5] ainsi que du laboratoire d'analyse TERA Environnement. De nombreux échanges ont également eu lieu avec l'IMT Nord Europe qui a mené, dans le cadre de ses missions pour le LCSQA, une étude similaire à proximité de l'étang de Berre avec Atmo Sud [6] ainsi que des essais en laboratoire en 2020.

Les résultats de cette comparaison de 4 méthodes de mesure du 1,3-butadiène dans l'air ambiant (canisters, tubes actifs, tubes passifs, analyseurs automatiques⁶) menée entre mars et juin 2019 ont montré un bon accord

⁶ Fonctionnant sur le principe de la chromatographie en phase gazeuse

entre l'analyseur automatique, les canisters et tubes actifs prélevés sur 24 heures et sur 3 jours pour les tubes actifs. A l'inverse les mesures effectuées par tubes passifs sur 7 jours se sont avérées systématiquement inférieures à celles obtenues avec les autres méthodes, confirmant ainsi les doutes sur l'utilisation du tube passif évoqués dans certaines études, notamment dans un contexte de proximité à des sources de 1,3-butadiène. Ainsi, dans la perspective d'un déploiement opérationnel, les tubes actifs ont été privilégiés par rapport aux canisters car ils permettent de réaliser des prélèvements plus longs (3 jours vs 24h) et ainsi de limiter le nombre d'interventions sur site (ainsi que le nombre d'analyses). Ils permettent également d'atteindre des limites de quantification plus basses (0.002 µg/m³ vs 0.1 µg/m³). Par ailleurs suite aux premiers essais menés sur ces tubes en laboratoire par l'IMT Nord Europe montrant que dans certaines conditions (températures et humidités élevées, fortes concentrations de COV) des pertes pouvaient avoir lieu, des ajustements de la méthode ont été effectués afin de prendre un maximum de précautions pour garantir des mesures quantitatives. Ainsi comme décrit dans la fiche Metropol M-424 de l'INRS [7], deux tubes ont été placés en série (au lieu d'un seul initialement) pour réaliser le prélèvement et les résultats des 2 tubes ont été sommés. De même la pompe et les tubes ont été placés dans une enceinte dont la température était régulée en dessous de 20°C. Enfin les tubes ont été récupérés rapidement après la fin du prélèvement, placés au réfrigérateur, puis envoyés dans un délai d'une semaine après la fin de chaque campagne et analysés par le laboratoire dans les semaines suivantes.

2.2. Approche choisie

Cette étude a été menée avec les industriels émetteurs de 1,3-butadiène, benzène et acrylonitrile sur les zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme, à savoir ExxonMobil Chemical France et Arlanxeo Elastomères France SAS à Port-Jérôme et pour le Havre, TotalEnergies Raffinage France - Plateforme Normandie (site pétrochimique) et Synthomer. Atmo Normandie a également pu bénéficier du soutien méthodologique et logistique du laboratoire TERA Environnement (Crolles, 38).

Tableau 1 : Substances potentiellement émises par les industriels collaborateurs de l'étude (V = Oui, X = Non)

Entreprise	1.3-butadiène	Benzène	Acrylonitrile
ExxonMobil Chemical France	V	V	X
Arlanxeo Elastomères France SAS	V	X	X
TotalEnergies Raffinage France - Plateforme Normandie	V	V	X
Synthomer	V	X	V

Sites de mesures

A partir de l'analyse des modélisations des concentrations présentées par chaque industriel, 16 points de prélèvements ont été retenus (Figure 2). 10 de ces points se situent dans l'enceinte des sites industriels (5 sur Port-Jérôme et 5 sur Le Havre) pour estimer l'exposition des travailleurs des entreprises voisines localisées à proximité des émetteurs, 5 points en zone habitée pour estimer l'exposition de la population environnante et 1 site témoin en zone rurale en dehors de l'influence des zones industrielles pour évaluer les concentrations de fond (liées à d'autres sources) pour les polluants recherchés.

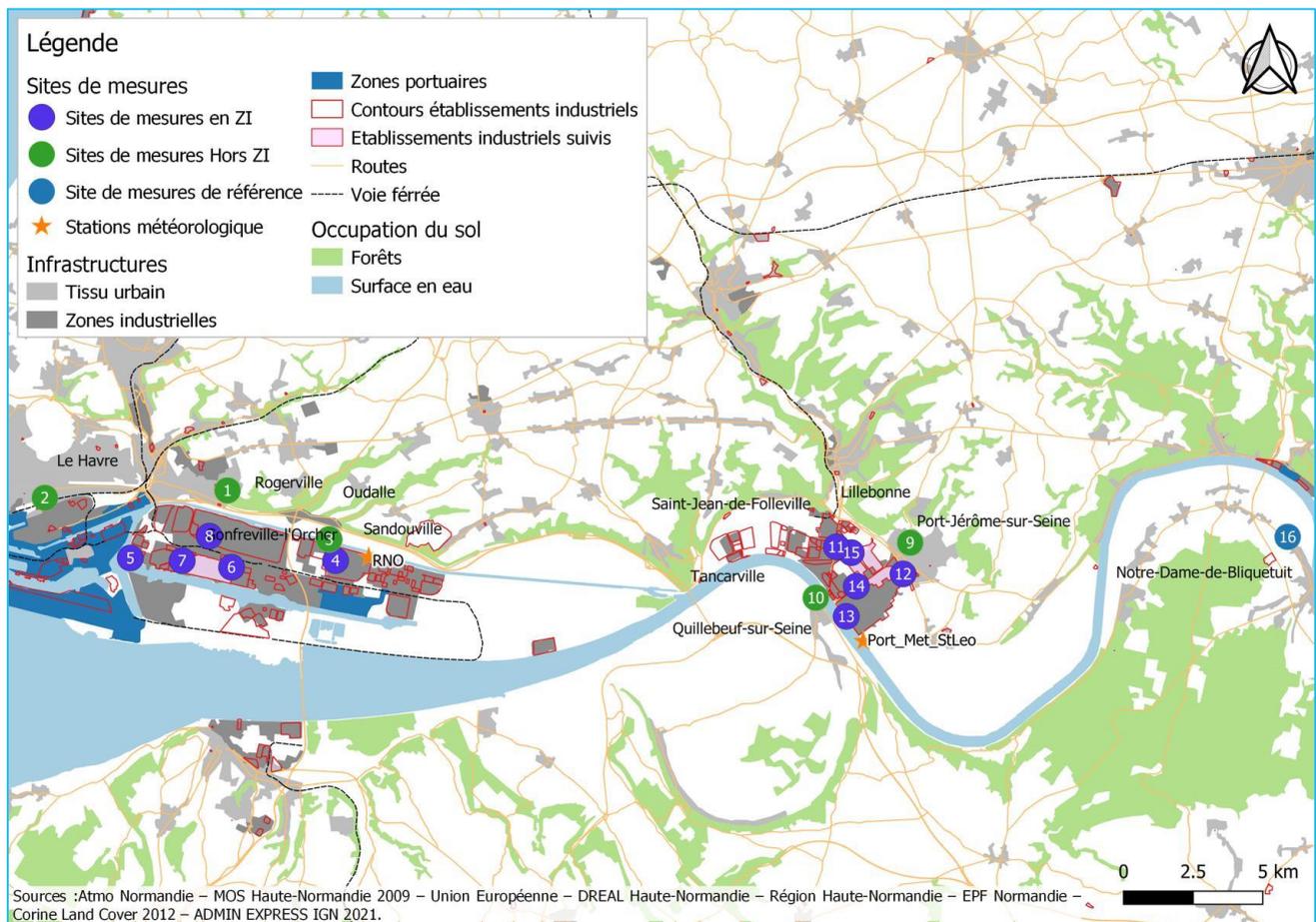


Figure 2 : Localisation et typologie des sites de mesures de la campagne 2020 – 2021.

Les 10 points de mesures localisés en zone industrielle ont été installés au sein des entreprises de l'étude en limite de propriété afin de suivre l'exposition des salariés des entreprises voisines aux émissions de 1,3 butadiène, benzène et acrylonitrile selon les cas. Ce choix qui facilite les interventions a sans doute eu pour effet de maximiser l'évaluation des expositions réelles des salariés des entreprises voisines.

Concernant les points de mesures localisés en zone habitée, quatre sur cinq ainsi que le site témoin ont été choisis au niveau des stations de mesure d'Atmo Normandie et donc installés à l'intérieur de cabines climatisées. Il s'agit des stations Massillon (rue Massillon au Havre), Port-Jérôme-sur-Seine (rue Maridor), Quillebeuf-sur-Seine (phare), Gonfreville-l'Orcher (mairie) et de la Maison du Parc des Boucles de la Seine Normande (Notre-Dame-de-Bliquetuit).

Le site témoin a été choisi à distance (respectivement 15 et 35 km) des zones industrielles de Port-Jérôme et du Havre pour être le moins possible influencé par les émissions de ces zones.

Périodes de mesures

Afin d'estimer une moyenne annuelle pour les polluants recherchés la plus représentative possible, un échantillonnage de 14% des jours d'une année est préconisé (52 jours) [8]. Par ailleurs les périodes d'échantillonnages doivent être réparties tout au long de l'année et couvrir l'ensemble des jours de la semaine, pour notamment prendre en compte des différences d'activité entre les jours ouvrés et le week-end et/ou d'un mois à l'autre ainsi que la variabilité météorologique.

Polluants mesurés, toxicité et valeurs de référence sanitaires

Tableau 2 : Description des paramètres chimiques mesurés et de leur toxicité.

Paramètres chimiques mesurés	Toxicité
<p>Le 1,3-butadiène est émis lors des processus de combustion. Le chauffage résidentiel et le trafic automobile sont ainsi des sources identifiées, tout comme la combustion des plastiques et du caoutchouc ou encore la fumée de cigarette. Il faut également citer les sources issues de l'industrie pétrochimique qui utilise ou fabrique le 1,3-butadiène avec pour grande partie des émissions de nature fugitive. Les émissions accidentelles liées à l'industrie pétrochimiques sont par ailleurs documentées comme pouvant être à l'origine localement de pics de concentrations de l'ordre de 100 à 1000 µg/m³ [9]</p>	<p>Classé comme agent « cancérogène pour l'Homme » (catégorie 1) par le CIRC, comme agent « cancérogène pour l'Homme » par l'US EPA (classification de 1999) et comme agent « cancérogène avéré pour l'Homme » (catégorie 1A) par l'ECHA dans le cadre du règlement CLP. Il est également classé comme agent « mutagène présumé pour l'Homme » (catégorie 1B) par l'ECHA</p>
<p>Le benzène est un hydrocarbure aromatique monocyclique présent dans les carburants. Il peut être émis lors de la synthèse d'hydrocarbures substitués. Ce composé est aussi présent dans la fumée de cigarette, la combustion du bois et d'énergies fossiles. [10]</p>	<p>Classé comme agent « cancérogène pour l'Homme » (catégorie 1) par le CIRC, comme agent « cancérogène pour l'Homme » par l'US EPA (classification de 2003). et comme agent « cancérogène et mutagène avéré pour l'Homme » (catégorie 1A) par l'ECHA.</p>
<p>L'acrylonitrile est une amine utilisée dans l'industrie textile notamment pour la fabrication de fibres acryliques, d'encollages et d'apprêts. Il intervient dans la fabrication de certaines matières plastiques, caoutchouc et sert d'intermédiaire lors de synthèses. Les sources de contamination de l'atmosphère sont exclusivement anthropiques. [11]</p>	<p>Classé comme agent « possiblement cancérogène pour l'Homme » (catégorie 2B) par le CIRC, comme agent « probablement cancérogène pour l'Homme » par l'US EPA (classification de 2005) et comme agent « cancérogène suspecté » (catégorie 2) par l'ECHA dans le cadre du règlement CLP.</p>

Le Tableau 3 résume les valeurs de référence sanitaires utilisées pour la comparaison des résultats. Il s'agit des valeurs retenues par la DREAL dans les arrêtés préfectoraux envoyés aux industriels pour la mise en place d'une surveillance du benzène, du 1,3-butadiène et de l'acrylonitrile. Ces valeurs concernent l'exposition de la population générale et la population de travailleurs tiers. Elles s'apprécient sur une période d'exposition de 24h/24 pendant 30 ans pour la population générale et de 218 j/an, 8h/jour pendant 30 ans pour les travailleurs tiers. Dans le cadre de l'étude, une comparaison aux valeurs mesurées est réalisée pour une année complète.

Tableau 3 : Valeurs de référence sanitaire des polluants d'intérêt pour l'étude (source : DREAL)

valeurs de référence	1,3-butadiène	benzène	acrylonitrile
exposition population générale sur 30 ans	VTR chronique sans seuil US EPA 2002 0.78 µg/m³	Objectif de qualité ⁷ 2 µg/m³	VTR chronique à seuil US EPA 1991 2 µg/m³
exposition population travailleurs tiers 218 j/an, 8 h/j pendant 30 ans	VTR chronique sans seuil US EPA 2002 3.9 µg/m³	VTR Anses 2014 4.5 µg/m³	VTR chronique à seuil US EPA 1991 10 µg/m³

Les méthodes de prélèvement et d'analyse

Il existe plusieurs méthodes de mesures pour l'acrylonitrile (tubes actifs, tube passifs). Mais aucune d'entre elle n'est normalisée pour la mesure des concentrations d'acrylonitrile dans l'air ambiant en France. La DREAL a proposé de mesurer par diffusion passive et c'est la solution qui a été retenue pour cette étude.

De même, il n'existe pas de méthode de mesure normalisée pour la mesure des concentrations de 1,3-butadiène dans l'air ambiant en France. De nombreuses méthodes sont néanmoins documentées [4]. Le choix de la méthode de mesure pour la campagne 2020 – 2021 s'est appuyée sur les conclusions de l'étude préliminaire menée par Atmo Normandie en 2019 [3].

Comme pour le 1,3-butadiène il existe également plusieurs méthodes de mesures pour le benzène qui ont déjà été comparées et dont la fiabilité est équivalente (analyseur automatique, canister, tubes actifs) [12]. La méthode de mesure retenue pour cette étude est la même que pour le 1,3-butadiène à savoir les tubes actifs afin d'optimiser le dispositif de prélèvement. Ainsi l'analyse du benzène et du 1,3-butadiène a été effectuée sur le même échantillon (même tube).

Pour chaque méthode, afin de s'assurer que les échantillonneurs n'ont pas été contaminés avant leur utilisation, des blancs (tubes de piégeage non exposés à l'air) ont également été envoyés aux laboratoires pour analyse.

Les tubes actifs ont été analysés par le laboratoire TERA Environnement. Les tubes ont été désorbés thermiquement⁸ puis le 1,3-butadiène et le benzène ont été dosés par chromatographie gazeuse avec détection FID (GC-FID). Les résultats d'analyses sont fournis avec une incertitude maximale de 30%.

Les tubes passifs ont quant à eux été analysés par l'Institut Clinici Scientifici Maugeri (ICSM, Padoue, Italie) qui, après désorption chimique⁹ des tubes, a analysé les échantillons par GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse).

A noter que par convention, toutes les valeurs de concentration mesurées inférieures à la limite de quantification (LQ) sont conservées en base de données comme étant égales à LQ/2.

⁷ Décret n° 2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air

⁸ Chauffés fortement afin de libérer les composés piégés

⁹ Extraction des composés piégés au moyen d'un solvant

2.3. Matériels

Pour le prélèvement du benzène et du 1,3-butadiène

A la suite des tests menés par Atmo Normandie en 2019 sur la mesure du 1,3-butadiène et des échanges avec l'IMT Nord Europe, il a été décidé de retenir la technique des tubes actifs pour effectuer le prélèvement du 1,3-butadiène et du benzène (prélèvement au moyen d'une pompe). Cette technique offre le double avantage de permettre un temps de prélèvement relativement long (3 à 4 jours) et des limites de quantification très basses ($0,002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour 3,5 jours de prélèvement avec le laboratoire TERA Environnement, 38 Crolles). 2 tubes actifs (remplis chacun de 350 mg de Carbo-pack X) sont placés en série pour permettre un prélèvement quantitatif du 1,3-butadiène. Le débit de la pompe est fixé à 10 mL/min. Il est mesuré au début et à la fin de chaque prélèvement.



Figure 3 : Matériel de prélèvement utilisé pour la mesure du 1,3-butadiène et du benzène avec de gauche à droite un tube actif, une pompe et une enceinte de mesure à température régulée installée dans un bâtiment.

Les équipements ont été installés soit dans une cabine climatisée fournie par Atmo Normandie, soit dans des bâtiments qui ont été choisis dans la mesure du possible pour être peu soumis à des fortes élévations de température en été. Par ailleurs dans ces bâtiments les pompes ont été installées dans des enceintes fermées à température régulée (Figure 3). A noter que les pompes, ainsi que les cabines climatisées et les enceintes à température régulée nécessitent une alimentation électrique qui constitue la principale contrainte de cette méthode de prélèvement.

De plus, une mesure de température a été réalisée dans l'enceinte régulée en température pour vérifier le maintien d'une température inférieure à 20°C en cas de forte chaleur (une augmentation de température pouvant diminuer l'efficacité de piégeage du 1,3-butadiène).

Pour le prélèvement de l'acrylonitrile

Concernant l'acrylonitrile, c'est la technique des tubes passifs Radiello (RAD130) qui a été retenue. Les tubes à diffusion passive sont constitués d'une membrane microporeuse et d'un adsorbant (charbon actif) sur lequel les composés d'intérêt vont venir s'accumuler par diffusion moléculaire. Les échantillonneurs ont été installés dans des abris afin de les protéger de la pluie qui les rendrait inutilisables (Figure 4).



Figure 4 : Echantillonneur passif RADIELLO® avec sa membrane blanche sur support prêt à être exposé.

Le volume de composés adsorbés sur la cartouche n'étant pas mesuré, les concentrations volumiques sont calculées à partir de débits de prélèvement déterminés empiriquement en laboratoire dans des chambres d'exposition. Celui de l'acrylonitrile est de 75 mL/min. Ce débit de prélèvement est néanmoins susceptible de légèrement varier en conditions réelles en fonction de divers facteurs environnementaux (pression, température, humidité, vitesse du vent, molécules en présence et niveaux de concentration), mais aussi de la durée d'exposition. Dans le cas de l'acrylonitrile, il a été décidé de retenir une période d'exposition de 14 jours permettant d'obtenir une limite de quantification de $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (laboratoire ICSM, Padoue, Italie).

2.4. Expression des résultats

L'étude a été menée sur 4 campagnes de 14 jours à raison d'une campagne par trimestre entre septembre 2020 et juillet 2021 correspondant ainsi autant que possible aux différentes saisons pour prendre en compte l'influence des conditions météorologiques variables au cours de l'année. Les tubes actifs ne permettant pas d'effectuer un seul prélèvement sur 14 jours, les campagnes ont été scindées en quatre périodes (deux de 3 jours et 2 de quatre jours). Pour déterminer la concentration en 1,3-butadiène pour une période donnée on somme la concentration des 2 tubes actifs placés en série (un seul tube ne permettant pas systématiquement de piéger l'intégralité du 1,3 butadiène présent dans l'air). En revanche pour déterminer la concentration en benzène pour une période donnée seule la concentration du 1^{er} tube en série est utilisée (un seul tube suffit en effet pour piéger le benzène sur une durée de 3 à 4 jours). La concentration moyenne de la campagne de 14 jours est obtenue en calculant la moyenne pondérée des concentrations des quatre périodes (celles-ci n'ayant pas exactement la même durée) selon la formule suivante :

$$C_{14j} = \frac{C_1V_1 + C_2V_2 + C_3V_3 + C_4V_4}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}$$

Avec C1 à C4, les concentrations obtenues pour chacune des 4 périodes de prélèvement
Et V1 à V4, les volumes prélevés pour chacune des 4 périodes de prélèvement

Pour l'acrylonitrile les tubes ont été exposés 14 jours, le résultat d'analyses correspond donc à la concentration moyenne sur la durée de la campagne.

2.5. Origine des données

Les concentrations de COV présentées dans ce rapport proviennent :

- pour l'acrylonitrile des analyses réalisées par l'Istituto Clinici Scientifici Maugeri (Padoue, Italie).
- pour le benzène et le 1.3-butadiène des analyses réalisées par le laboratoire TERA Environnement (Crolles, Isère).

Les analyses sont réalisées à partir des prélèvements effectués par Atmo Normandie.

Les données météorologiques proviennent des stations météorologiques les plus proches des sites de mesure de l'étude situés en ZI (Figure 2). Ainsi la station météorologique RNO d'Atmo Normandie située dans l'enceinte de l'usine Renault Sandouville est retenue pour les sites de la zone du Havre. Pour le secteur de Port-Jérôme la station utilisée est celle de Saint Léonard, gérée par HAROPA.

Les valeurs de référence sanitaire du Tableau 3 proviennent des arrêtés préfectoraux envoyés par la DREAL aux industriels.

2.6. Limites

Quatre campagnes de mesures de 14 jours ont eu lieu sur la période 2020-2021. Or, le niveau de pollution fluctue pendant l'année notamment du fait de l'activité des entreprises et de la température qui influe sur la volatilité des composés. Cependant, la répartition des campagnes (une par saison et couvrant tous les jours de la semaine) permet d'avoir une estimation de la moyenne annuelle.

Par ailleurs, il faut signaler comme limite à l'interprétation, le fait que les émissions de benzène et de 1.3-butadiène sur les ZI du Havre et Port-Jérôme peuvent être liées à d'autres émetteurs. Les roses des vents établies pour chaque période de mesures permettent de mieux comprendre la localisation des zones impactées par les émissions potentielles des entreprises suivies. Il peut tout de même parfois être délicat de faire la part des choses avec les autres émetteurs de la zone industrielle.

Les sites en zone industrielle sont généralement situés dans l'enceinte des entreprises suivies et non chez leurs voisins, il est donc possible que les concentrations mesurées et donc l'exposition des travailleurs tiers soient majorées.

3. Déroulement

Ont été organisées quatre campagnes de mesure de 14 jours au sein de plusieurs entreprises et autour des zones industrielles de Port-Jérôme et du Havre entre septembre 2020 et juillet 2021 (Tableau 4).

Tableau 4 : Période de mesures dans campagnes 2020 – 2021.

N° de campagne	Période de mesures
1	du 21/09 au 5/10/2020
2	du 11/01 au 25/01/2021
3	du 9/04 au 23/04/2021
4	du 21/06 au 05/07/2021

Le plan d'expérimentation est détaillé dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Plan d'expérimentation de l'étude 2020-2021

Date de début et fin des campagnes	du 21-septembre au 5-octobre 2020	du 11-janvier au 25-janvier 2021	du 09-avril au 23-avril 2021	du 21-juin au 05-juillet 2021
Durée des prélèvements par campagne	4 périodes de 3 à 4 jours		14 jours	
Sites de mesures	5 ZI Le Havre, 5 ZI Port-Jérôme, 5 zone habitée Hors ZI, 1 témoin rural Hors ZI		1 ZI Le Havre, 1 zone habitée Hors ZI, 1 témoin rural Hors ZI	
Polluant d'intérêt	1.3-butadiène	benzène	acrylonitrile	
Organisme préleveur et matériel de prélèvement	Atmo Normandie Tube actif		Atmo Normandie Tube passif	
Laboratoire et méthode d'analyse des prélèvements	TERA Environnement chromatographie gazeuse avec détection FID		ICSM chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse	

Avant la première campagne de mesure les cabines ont été installées et raccordées à l'électricité, tout le matériel nécessaire aux prélèvements a été installé sur chaque site.

Ensuite à chaque campagne, les techniciens d'Atmo Normandie sont intervenus sur chaque site lors de chaque période pour installer et récupérer les prélèvements. Lors de l'installation des échantillons, les techniciens ont vérifié que les conditions nécessaires au bon déroulement du prélèvement étaient réunies (présence de courant, bon fonctionnement des pompes, contrôle et réglage des débits de prélèvements, ...). Lors du retrait des échantillons, ils ont contrôlé à nouveau le débit pour vérifier que sa variation entre le début et la fin du prélèvement était faible (< 5%). A noter qu'au terme des 4 campagnes de mesure 95 % des prélèvements sont valides. Les causes d'invalidité sont liées essentiellement à des problèmes électriques (coupure de courant) ayant entraîné des volumes de prélèvement inférieurs à 75% de la durée prévue ; le reste étant lié à un problème analytique ou un problème technique sur un préleveur.

Une fois les échantillons récupérés ils sont stockés dans une glacière jusqu'à leur acheminement dans les locaux d'Atmo Normandie et placement au réfrigérateur. Dans la semaine suivant la fin de chaque campagne les échantillons sont conditionnés et envoyés aux laboratoires pour analyses.

Une fois les analyses terminées les laboratoires envoient les résultats à Atmo Normandie. Ces résultats sont convertis dans une unité permettant l'exploitation des données (détaillée dans le paragraphe 2.4). Les concentrations sont ensuite expertisées aux regards des conditions de prélèvements et d'analyses. Une fois toutes ces étapes réalisées les résultats peuvent être interprétés.

4. Résultats

Les résultats bruts des données de mesures de benzène, acrylonitrile et 1.3-butadiène sont disponibles sur demande par mail à contact@atmonnormandie.fr ou par courrier à Atmo Normandie – 3 place de la Pomme d'Or – 76 000 Rouen.

4.1. Conditions environnementales pendant les campagnes

Menées entre septembre 2020 et juillet 2021, les quatre campagnes ont été réparties sur l'ensemble de la durée d'étude. La variabilité des conditions est illustrée dans le Tableau 6. Pour la zone du Havre, les données de température et d'humidité relative proviennent de la station météorologique d'Atmo Normandie située sur le site de l'entreprise Renault à Sandouville. Pour la zone de Port-Jérôme, les données de température et d'humidité relative proviennent de la station météorologique d'Atmo Normandie située à la station HAROPA de St Léonard.

Tableau 6 : Conditions environnementales (valeur moyenne, minimale, maximale) observées pendant les campagnes de mesures

Zone	Date de campagne	Température (°C)	Humidité relative (%)
Le Havre	21/09 - 5/10/2020	14 [9.5 ; 25.4]	72 [25 ; 91]
	11/01 - 25/01/2021	6 [-1.6 ; 11]	77 [50 ; 90]
	9/04 - 23/04/2021	8 [-1.7 ; 19.1]	62 [23 ; 90]
	21/06 - 05/07/2021	17 [11.6 ; 24.2]	77 [45 ; 90]
Port-Jérôme	21/09 - 5/10/2020	14 [8.9 ; 24.6]	74 [29 ; 91]
	11/01 - 25/01/2021	6 [-1.9 ; 10.9]	79 [57 ; 91]
	9/04 - 23/04/2021	8 [-0.1 ; 17.9]	61 [26 ; 89]
	21/06 - 05/07/2021	16 [9.7 ; 23.4]	79 [45 ; 91]

Commentaires : Les conditions ont été plutôt ‘douces’ lors des périodes d’expérimentation. Pas de conditions extrêmes susceptibles d’affecter la mesure.

Les régimes de vents sont illustrés Figure 5 pour la zone du Havre.

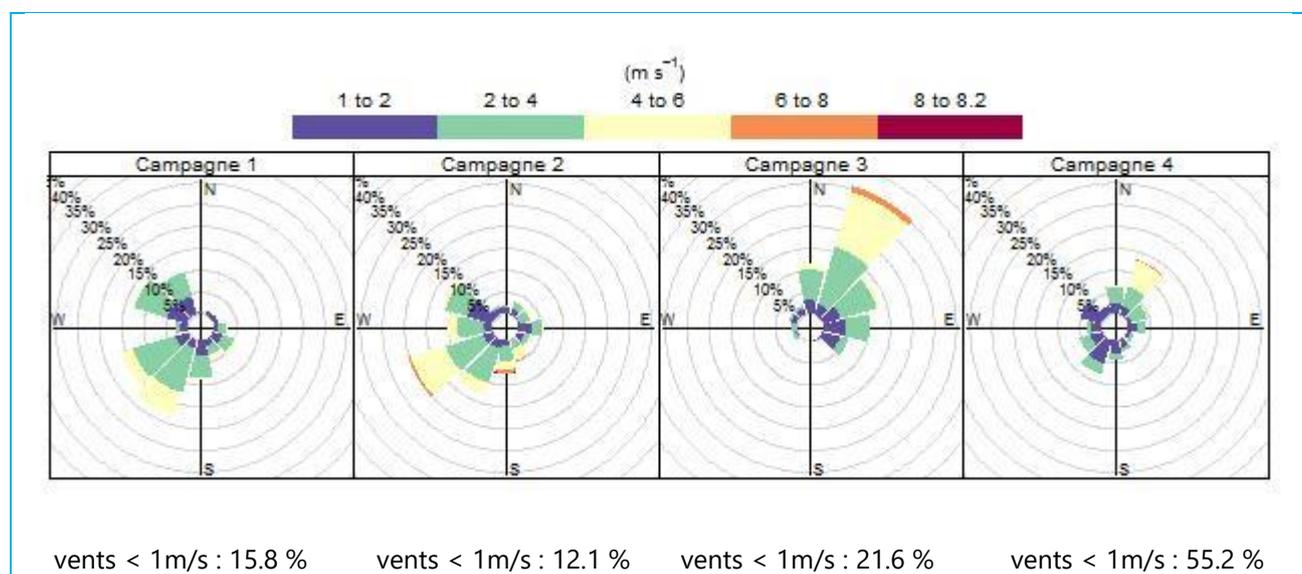


Figure 5 : Roses des vents des campagnes de mesures pour la ZI du Havre à la station Atmo Normandie Renault.

Commentaires : Les vents des deux premières campagnes proviennent d’un large secteur allant du sud au nord ouest, ils ne dépassent pas ou peu les 6 m/s. Les vents de la 3^{ème} campagne proviennent des secteurs nord à est, avec une dominance des vents plus forts de nord est. Lors de la 4^{ème} campagne les vents faibles (<1 m/s) sont plus fréquents, ils ont pu impacter les concentrations des sites les plus proches des sources du fait d’une moindre dispersion locale de l’air des émissions. Les directions de vents sont étalées sur l’ensemble des secteurs, des vents légèrement plus forts proviennent du nord est.

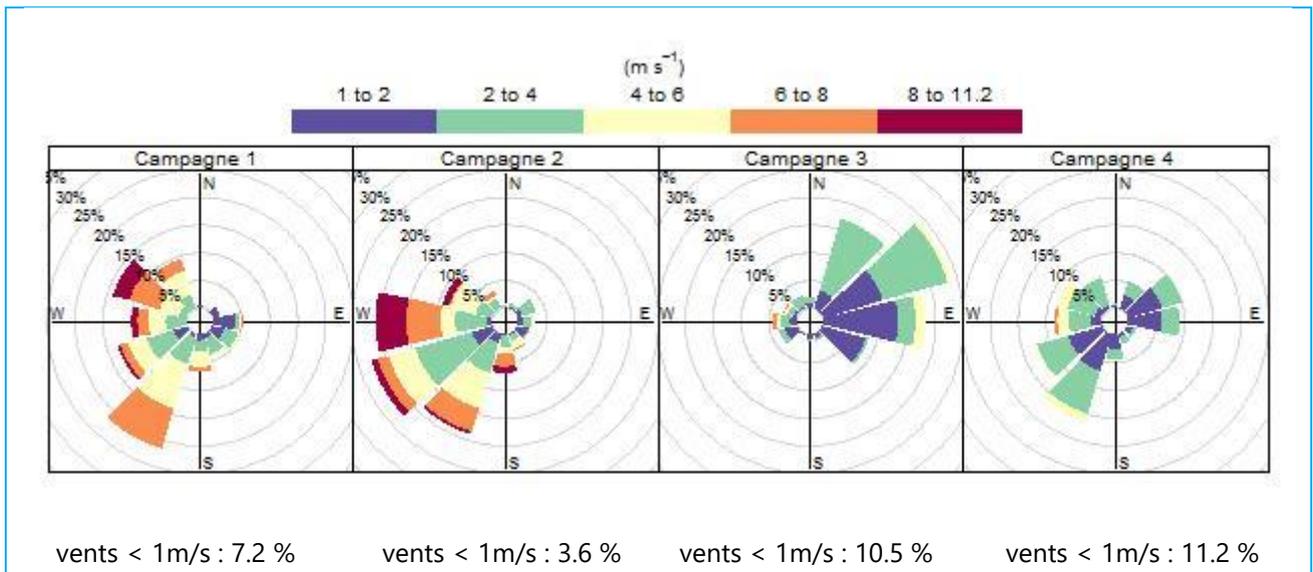


Figure 6 : Roses des vents des campagnes de mesures pour la ZI de Port-Jérôme à la station HAROPA de St Léonard.

Commentaires : Les vents mesurés sur la zone de Port-Jérôme sont plus forts que ceux observés sur la zone du Havre. Cependant les directions de l'ensemble des campagnes sont plus marquées mais identiques entre les 2 zones.

De plus, afin de savoir si les régimes de vents des périodes de mesures ont été représentatifs des régimes annuels, la Figure 7 représente la rose des vents couvrant les 12 mois du 1^{er} septembre 2020 au 31 août 2021 et la rose des vents moyenne de l'ensemble des périodes de campagnes pour les deux zones d'études.

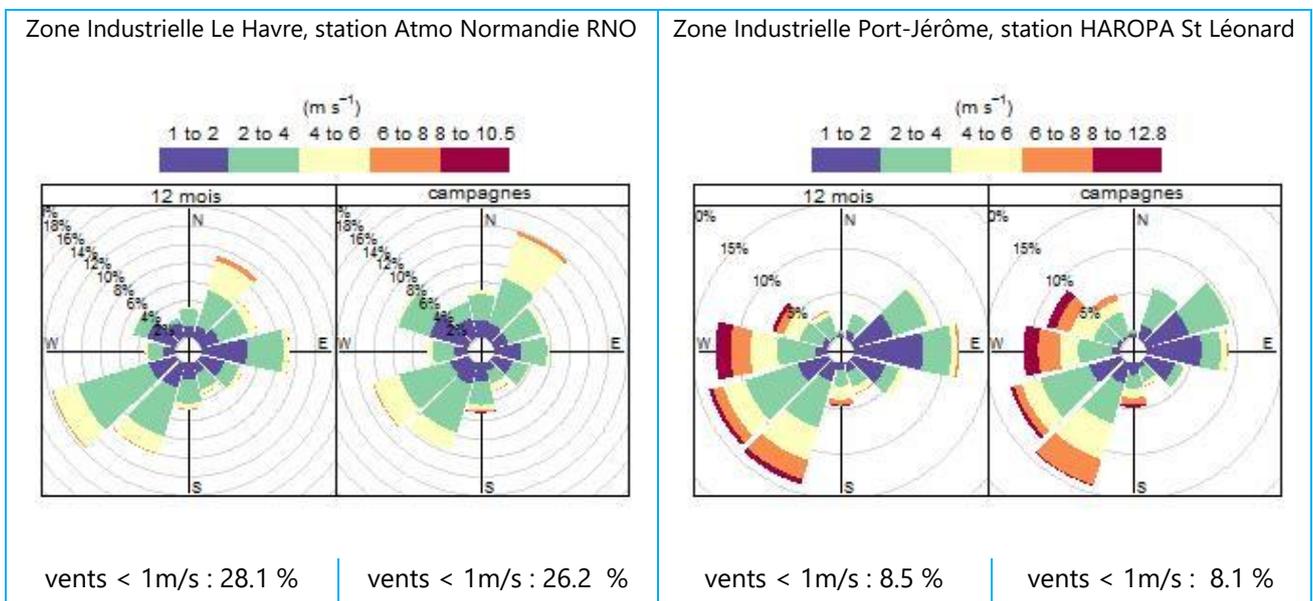


Figure 7 : comparaison de la roses des vents annuelle et de la rose des vents moyenne des campagnes pour chacune des Zones Industrielles

Commentaires : La comparaison de la rose des vents des 12 mois à la rose des vents moyenne des périodes de campagnes montre peu de différences. Ainsi les régimes de vents des périodes de mesures sont représentatifs des régimes de vents sur 12 mois.

4.2. Résultats de 1.3-butadiène

L'ensemble des industriels ayant participé à l'étude sont concernés par la surveillance du 1.3-butadiène. La Figure 8 localise les sources potentielles au sein de ces entreprises.

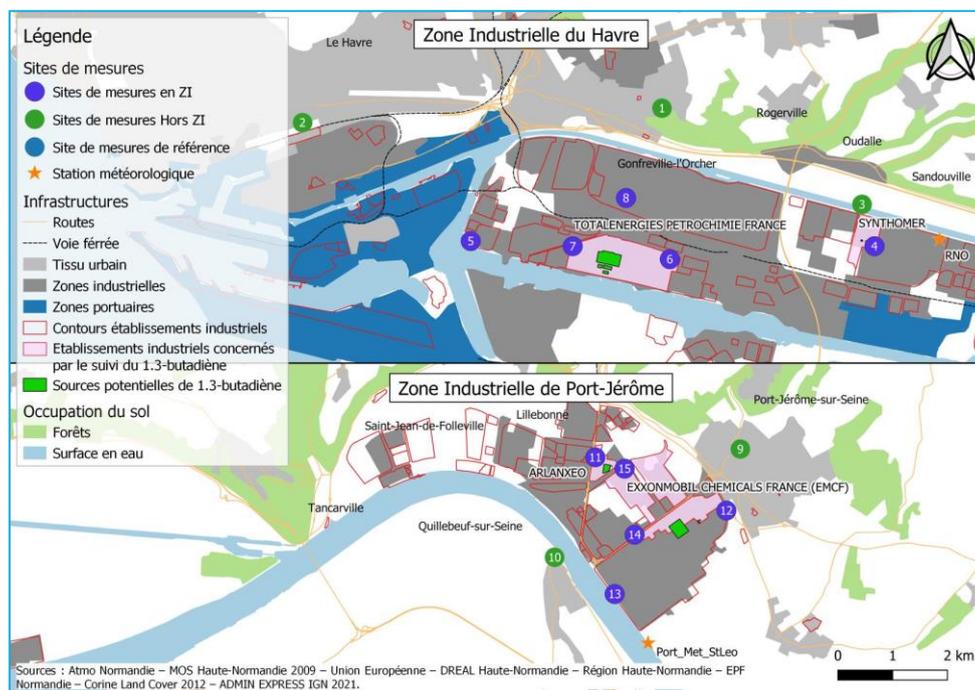


Figure 8 : Localisation des sites de mesures et des sources potentielles de 1.3-butadiène

4.2.1. Fréquence d'exposition des échantillons aux vents

A partir des roses des vents de la station Renault (Figure 5) et la station HAROPA St Léonard (Figure 6) il est possible d'estimer un temps d'exposition des échantillons aux vents provenant des émetteurs potentiels de 1.3-butadiène de la ZI du Havre et de Port-Jérôme sur les périodes de mesures (Tableau 7).

Tableau 7 : Fréquence d'exposition des prélèvements aux vents provenant des sources potentielles de 1.3-butadiène pour les sites de la zone du Havre (LH) et Port-Jérôme (PJ).

Zone	Typologie	N° site de mesures	station météorologique de référence	angle des vents en provenance du site d'intérêt	fréquence d'exposition du prélèvement aux vents provenant des sources potentielles de 1.3-butadiène (en %)			
					du 20/09 au 05/10/2020	du 11/01 au 25/01/2021	du 9/04 au 23/04/2021	du 21/06 au 05/07/2021
LH	Hors Zi	1	RNO	[ESE ; SO [45	34.6	8.9	28.1
LH	Hors Zi	2	RNO	[E ; ESE [9.6	6.5	13.9	5.6
LH	Hors Zi	3	RNO	[SSE ; SSO [20.1	15.7	0	9.5
LH	ZI	4	RNO	[0 ; NNO [26.6	19.6	3.3	12.8
LH	ZI	5	RNO	[NE ; SE [15.2	15.2	37.4	16.3
LH	ZI	6	RNO	[SSO ; OSO [26.4	23.7	1.3	18.5
LH	ZI	7	RNO	[ENE ; ESE [11.5	10.1	23.4	10.8
LH	ZI	8	RNO	[SSE ; SSO [20.1	15.7	0	9.5

PJ	Hors ZI	9	St Leonard	[SSO ; OSO [36.6	42.9	4.9	31.8
PJ	Hors ZI	10	St Leonard	[NNE ; ESE [13.2	11.1	77.5	30.8
PJ	ZI	11	St Leonard	[ESE ; SSE [11.7	6.6	8.6	4.7
PJ	ZI	12	St Leonard	[SO ; OSO [7.5	17.1	3.1	7.4
PJ	ZI	13	St Leonard	[NNE ; ENE [0.9	3.3	36.6	15.7
PJ	ZI	14	St Leonard	[NE ; E [4.8	6.3	36.5	17
PJ	ZI	15	St Leonard	[OSO ; ONO [14.7	24.7	5.7	14.1

Commentaires : Pour la ZI du Havre. Pour l'ensemble des campagnes, exceptée celle de printemps, le site 6 est le plus exposé aux vents en provenance de la source potentielle de 1.3-butadiène provenant de l'entreprise TotalEnergies Raffinage France - Plateforme Normandie. Le site 4 est exposé aux vents en provenance des sources d'émissions potentielles de 1.3-butadiène de Synthomer. Parmi les sites 1 à 3 situés Hors ZI, c'est le site 1 qui est le plus fréquemment exposé aux vents en provenance de l'ensemble des sources d'émissions potentielles de 1.3-butadiène de la ZI du Havre.

Pour la ZI de Port-Jérôme. Parmi les sites situés en ZI lors des deux premières campagnes c'est le site 15 le plus exposé aux sources potentielles de 1.3-butadiène. Pour la 3^{ème} campagne ce sont les sites 13 et 14 les plus exposés à ces sources. Le site 14 est le plus exposé lors de la 4^{ème} campagne. Hors ZI c'est le site 9 lors des deux premières campagnes qui est le plus exposé aux vents en provenance de l'ensemble des sources éventuelles de 1.3-butadiène de la ZI de Port-Jérôme. Lors de la 3^{ème} campagne il s'agit du site 10. Pour la dernière campagne les sites 9 et 10 sont exposés à des fréquences équivalentes.

4.2.2. Variabilité des concentrations

Les concentrations de 1.3-butadiène dans l'air ambiant ont été mesurées sur 4 campagnes, composées de 4 périodes chacune, réparties tout au long de l'année 2020-2021. La figure suivante appelée « boîte à moustaches » (Figure 9) permet de visualiser l'étalement des concentrations mesurées par site pour l'ensemble des 16 périodes de mesures.

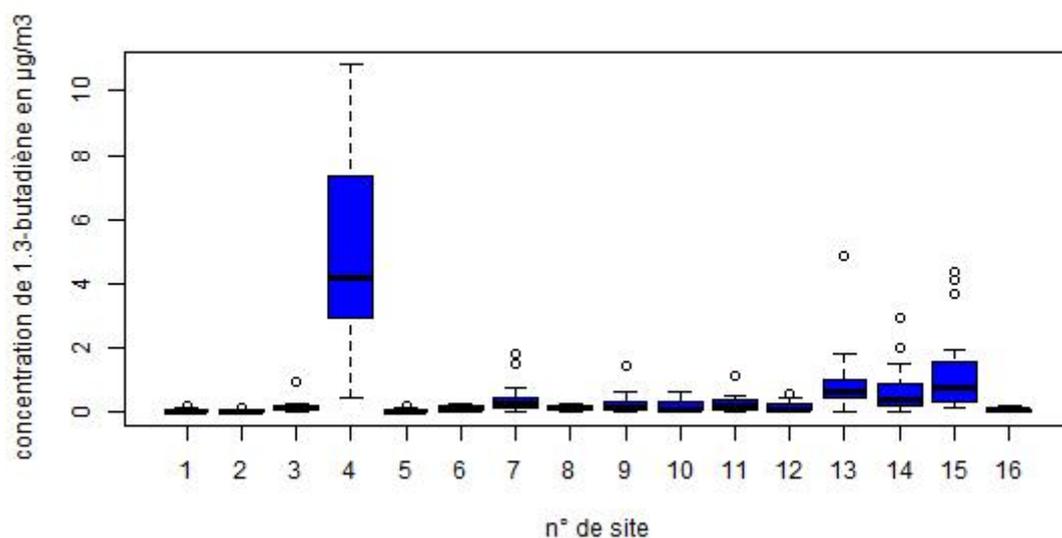


Figure 9 : Répartition des concentrations de 1.3-butadiène sur les sites suivis en 2020-2021

Commentaires : L'évolution de la médiane (trait épais noir) met en évidence des différences de concentrations d'un site à l'autre ainsi que des concentrations plus importantes sur les sites industriels (sites 4, 13, 14 et 15) et notamment pour le site 4. L'étalement de la boîte sur ce site indique une variabilité des concentrations plus importante (concentrations très fluctuantes d'une période à l'autre). Cette variabilité peut notamment s'expliquer par la météorologie (direction du vent par rapport à la source, vent faible contribuant à l'accumulation des polluants à proximité de la source, ...) et potentiellement par des émissions non constantes entre les périodes de mesures.

4.2.3. Concentrations par campagne

Les diagrammes de la Figure 10 illustrent la variation des concentrations moyennes pondérées (cf formule détaillée au chapitre 2.4) de 1.3-butadiène par campagne pour chaque site de la zone du Havre, de Port Jérôme et du site 16, témoin rural.

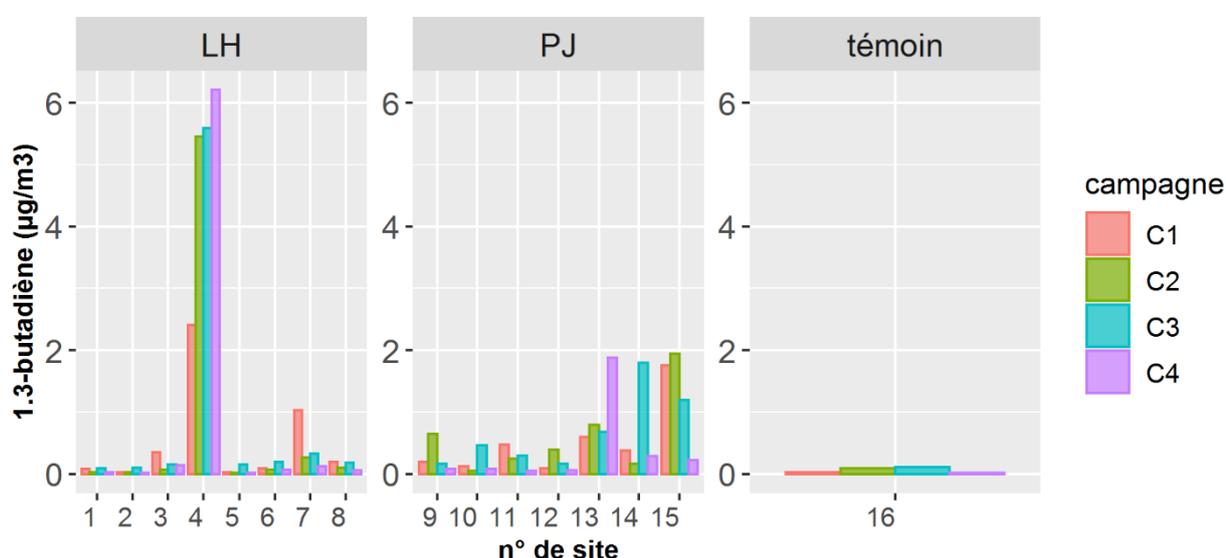


Figure 10 : Moyenne pondérée des concentrations de 1.3-butadiène par campagne pour chaque site de mesures.

Commentaires :

Pour la zone du Havre les concentrations des sites 1 à 3 situés Hors ZI et du site 16, témoin rural, sont légèrement inférieures ou égales à la plupart des sites situés en ZI. Les concentrations moyennes du site 4 sont nettement plus importantes que celles de l'ensemble des sites avec néanmoins une valeur plus faible lors de la 1^{ère} campagne qui ne s'explique pas par la provenance des vents. La source étant proche du site de prélèvement cela pourrait s'expliquer par des émissions variables d'une période à l'autre.

Pour la zone de Port-Jérôme. Excepté pour le site 16 (témoin rural), l'ensemble des sites présente des variations de concentrations d'une campagne à l'autre. Lors des deux premières campagnes, le site 15, le plus exposé aux sources potentielles de 1.3-butadiène présente les concentrations les plus élevées. Pour la 3^{ème} campagne les sites 13 et 14 sont les plus exposés aux sources potentielles, or c'est le site 14, puis 15 et enfin 13 qui ressortent au niveau des concentrations. De même lors de la 4^{ème} campagne le site 14, le plus exposé aux sources

potentielles n'est pas celui qui présente la concentration la plus importante. C'est le site 13 lors de la 4^{ème} campagne qui présente la plus forte concentration, laissant penser à une source exogène très proche du site.

4.2.4. Concentrations annuelles et comparaison aux valeurs de références

L'ensemble des industriels des zones du Havre et de Port-Jérôme ayant participé à l'étude sont concernés par la surveillance du 1.3-butadiène. La moyenne des 4 campagnes permet d'estimer une moyenne annuelle pour chaque site. La moyenne annuelle obtenue peut-être comparée aux valeurs de référence sanitaires (Tableau 8).

Tableau 8 : Comparaison des moyennes annuelles de 1.3-butadiène par site aux valeurs de référence.

Zone	Typologie	N° de site	Nb de périodes	Moyenne annuelle de 1.3-butadiène (µg/m ³)
LH	Hors ZI	1	16	0.06
LH	Hors ZI	2	16	0.04
LH	ZI	3	16	0.18
LH	ZI	4	15	4.92
LH	ZI	5	15	0.06
LH	ZI	6	15	0.11
LH	ZI	7	16	0.44
LH	ZI	8	16	0.13
PJ	Hors ZI	9	16	0.27
PJ	Hors ZI	10	16	0.18
PJ	ZI	11	15	0.26
PJ	ZI	12	14	0.18*
PJ	ZI	13	16	0.99
PJ	ZI	14	15	0.66
PJ	ZI	15	16	1.28
témoin	Hors ZI	16	16	0.06
Valeurs de référence				
exposition population générale sur 30 ans		VTR chronique sans seuil US EPA 2002		0.78 µg/m ³
exposition population travailleurs tiers 218 j/an, 8 h/j pendant 30 ans		VTR chronique sans seuil US EPA 2002		3.9 µg/m ³

Commentaires :

Pour la zone du Havre. Les sites 1 à 3 situés Hors ZI ne dépassent pas les valeurs de référence pour l'exposition de la population générale. En revanche le site 4 dépasse la valeur de référence pour l'exposition des travailleurs tiers.

Pour la zone de Port-Jérôme. Les sites 9, 10 et 16 situés Hors ZI ne dépassent pas les valeurs de référence pour l'exposition de la population générale. Les sites 11 à 15 situés en ZI ne dépassent pas la valeur de référence pour l'exposition des travailleurs tiers. *Un bémol est à signaler pour le site 12 dont la moyenne annuelle a été calculée

sur 14 périodes soit 49 jours, au lieu de 52 jours minimum demandés par l'arrêté préfectoral envoyé aux industriels.

4.3. Résultats de benzène

Sur la zone du Havre, parmi les industriels ayant participé à l'étude, seul TotalEnergies Raffinage France - Plateforme Normandie est soumis à la surveillance du benzène. De même sur la zone de Port-Jérôme, seul ExxonMobil Chemical France est soumis à la surveillance du benzène. La Figure 11 localise les sources potentielles au sein de ces entreprises.

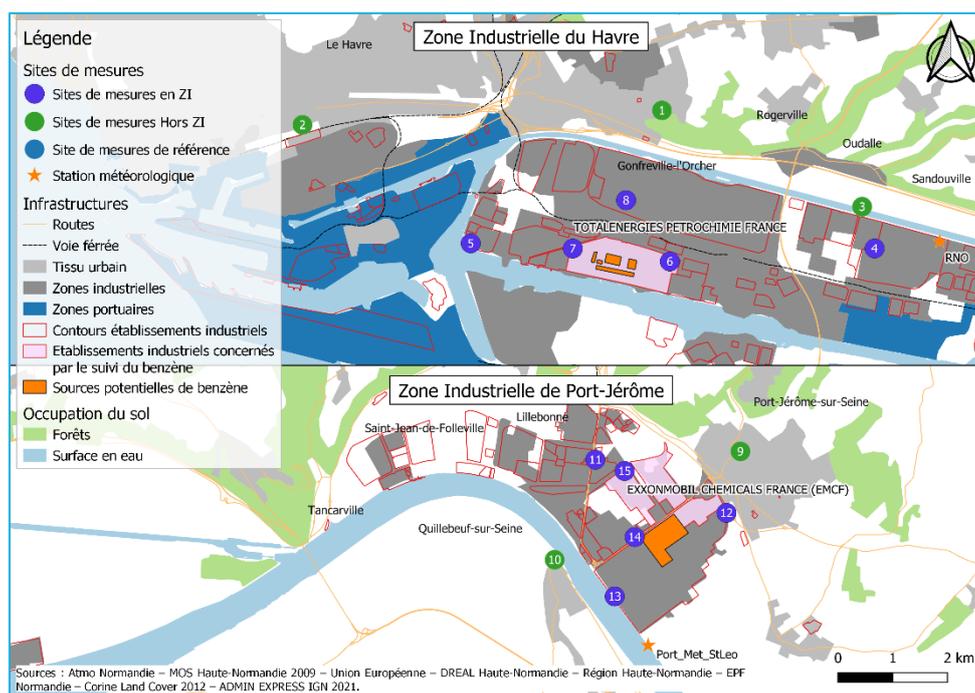


Figure 11 : Localisation des sites de mesures et des sources potentielles de benzène des industriels de l'étude soumis à sa surveillance

4.3.1. Fréquence d'exposition des échantillons aux vents

A partir des roses des vents de la station Renault (Figure 5) et la station HAROPA St Léonard (Figure 6) il est possible d'estimer un temps d'exposition des échantillons aux vents provenant des sources d'émissions potentielles de benzène de la ZI du Havre et de Port-Jérôme sur les périodes de mesures (Tableau 9).

Tableau 9 : Fréquence d'exposition des prélèvements aux vents provenant des sources potentielles de benzène pour les sites de la zone du Havre (LH) et Port-Jérôme (PJ).

Zone	N° site de mesures	station météorologique de référence	angle des vents en provenance du site d'intérêt	fréquence d'exposition du prélèvement aux vents provenant des sources potentielles de benzène			
				du 20/09 au 05/10/2020	du 11/01 au 25/01/2021	du 9/04 au 23/04/2021	du 21/06 au 05/07/2021
LH	1	RNO	[SSE ; SSO [20.1	15.7	0	9.5
LH	2	RNO	[ESE ; SE [7.7	4.6	8.6	2.6
LH	3	RNO	[SO ; 0 [17.8	27.3	1.7	11.2
LH	4	RNO	[0 ; NNO [26.6	19.6	3.3	12.8
LH	5	RNO	[OSO ; ONO [7	17.9	1.7	7.3
LH	6	RNO	[SO ; 0 [17.8	27.3	1.7	11.2
LH	7	RNO	[NE ; SE [15.2	15.2	37.4	16.3
LH	8	RNO	[SSE ; SSO [20.1	15.7	0	9.5
PJ	9	St Leonard	[SSO ; SO [29.1	25.8	1.8	24.4
PJ	10	St Leonard	[ENE ; ESE [8.7	5.7	34.7	13.8
PJ	11	St Leonard	[ESE ; SSE [8.1	4.5	2.4	3.4
PJ	12	St Leonard	[SO ; 0 [17.4	32.5	5.8	16.1
PJ	13	St Leonard	[N ; NE [0.3	0.9	22.6	7.3
PJ	14	St Leonard	[NE ; ESE [13.2	10.2	57.3	24.4
PJ	15	St Leonard	[ESE ; SSE [8.1	4.5	2.4	3.4

Commentaires :

Pour la ZI du Havre. En ZI lors de la 1^{ère} campagne c'est le site 4 le plus exposé aux vents en provenance des sources potentielles de benzène. Pour la 2^{ème} campagne il s'agit du site 6. Pour la 3^{ème} et la 4^{ème} campagne c'est le site 7 le plus exposé. Parmi les sites 1 à 3 situés Hors ZI, le site le plus fréquemment exposé aux vents en provenance de l'ensemble des sources d'émissions potentielles de benzène de la ZI du Havre varie d'une campagne à l'autre.

Pour la ZI de Port-Jérôme. Parmi les sites localisés en ZI (site 11 à 15) lors des deux premières campagnes c'est le site 12 le plus exposé aux sources potentielles de benzène. Pour la 3^{ème} et 4^{ème} campagne c'est le site 14 le plus exposé à ces sources. Hors ZI c'est le site 9 lors des deux premières et de la dernière campagne qui est le plus exposé aux vents en provenance de l'ensemble des sources éventuelles de benzène de la ZI de Port-Jérôme. Enfin lors de la 3^{ème} campagne il s'agit du site 10.

4.3.2. Variabilité des concentrations

Les concentrations de benzène dans l'air ambiant ont été mesurées sur 4 campagnes, composées de 4 périodes chacune, réparties tout au long de l'année 2020-2021. Comme pour le 1,3-butadiène, un diagramme boîte à moustaches (Figure 12) permet de visualiser l'étalement des concentrations de benzène par site pour l'ensemble des 16 périodes de mesures.

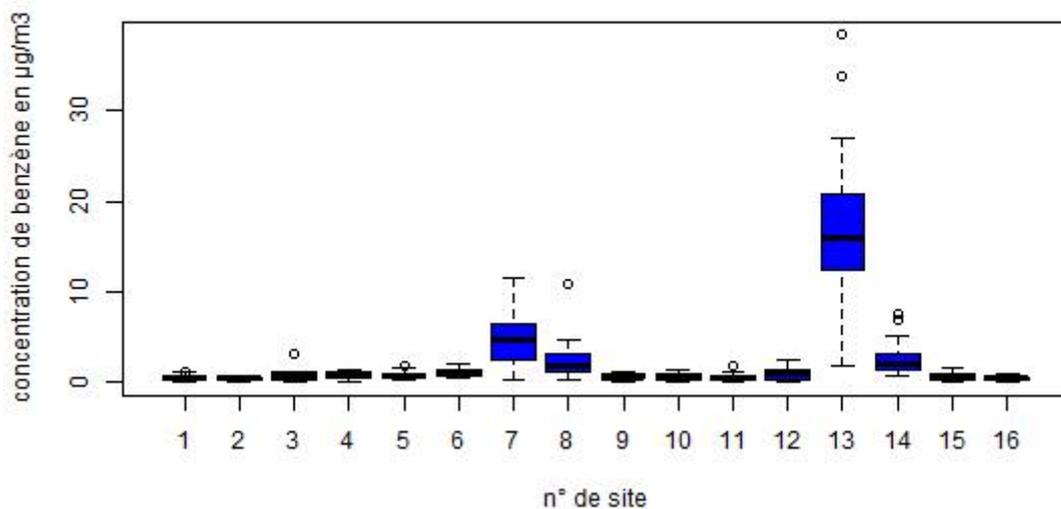


Figure 12 : Répartition des concentrations de benzène sur les sites suivis en 2020-2021

Commentaires : L'évolution de la médiane (trait épais noir) des sites 7, 8 et 13 met en évidence une variabilité plus importante des concentrations de benzène par rapport aux autres sites. La partie suivante permettra de déterminer si ces observations sont en lien avec la météorologie (direction du vent par rapport à la source, vent faible contribuant à l'accumulation des polluants à proximité de la source, ...) et potentiellement avec des émissions variables entre les périodes de mesures.

4.3.3. Concentrations par campagne

La variation des concentrations moyennes pondérées (formule partie 2.4) de benzène par campagne pour l'ensemble des sites est illustrée par les diagrammes de la Figure 13.

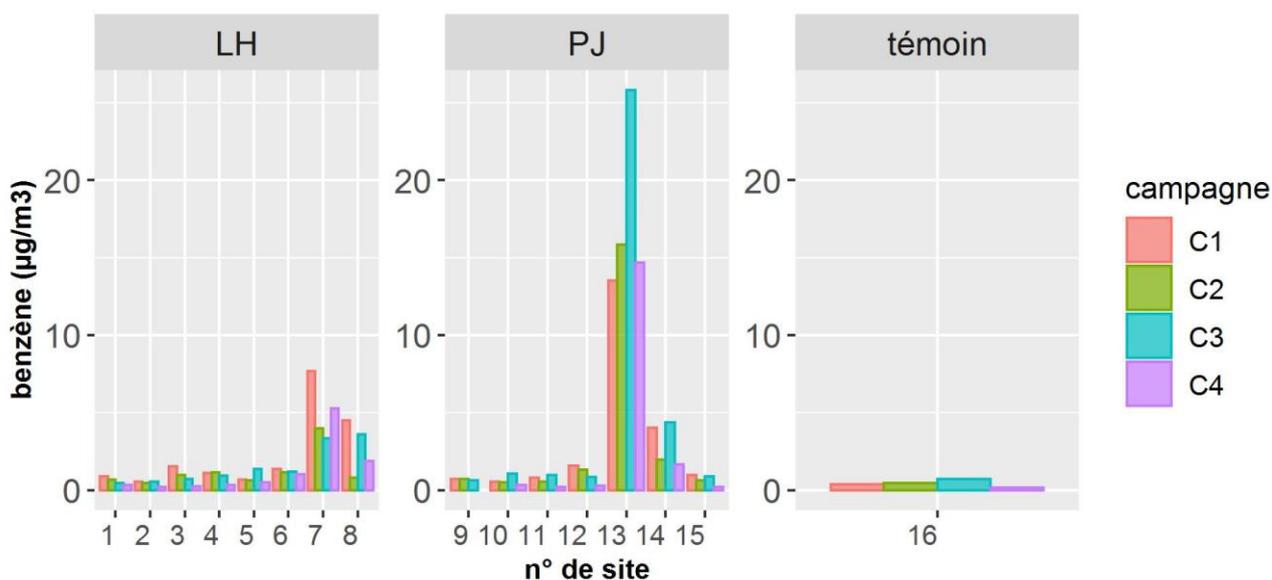


Figure 13 : Moyenne pondérée des concentrations de benzène par campagne pour les sites de la zone du Havre et du site de référence

Commentaires :

Pour la zone du Havre. L'impact de la ZI est limité, les sites situés en dehors de la ZI présentent des concentrations du même ordre de grandeur que le témoin rural. En revanche les sites 7 et 8 présentent des variations de concentrations entre les campagnes plus importantes que les autres sites. Or le site 7 est le plus exposé aux vents en provenance des sources potentielles de TotalEnergies Raffinage France - Plateforme Normandie uniquement lors des 3^{ème} et 4^{ème} campagnes. De plus on constate une décroissance des concentrations du site 7 au site 8. D'après l'analyse des vents (Figure 5) ces concentrations plus importantes pourraient s'expliquer par la proximité d'une source d'émission de benzène externe à TotalEnergies.

Pour la zone de Port-Jérôme. Le site 13 présente les concentrations les plus élevées pour l'ensemble des campagnes alors que pour aucune d'entre elles il n'est pas le site le plus exposé aux sources potentielles de benzène. Cela pourrait être lié à une source non identifiée très proche du site de mesures comme les appointements par exemple. Pour la 1^{ère} et la 3^{ème} campagne les concentrations du site 14 ressortent également dans une moindre mesure sans relation avec les directions de vents, cela pourrait être lié, compte tenu de la proximité de la source interne connue, à des émissions de benzène variables d'une période à l'autre.

4.3.4. Concentrations annuelles et comparaison aux valeurs de référence

Le Tableau 10 présente la moyenne annuelle de benzène pour chaque site de la zone, permettant la comparaison aux valeurs de référence. Sur la zone du Havre, parmi les industriels ayant participé à l'étude, seul TotalEnergies Raffinage France - Plateforme Normandie est soumis à la surveillance du benzène. Sur la zone de Port-Jérôme, parmi les industriels ayant participé à l'étude, seul ExxonMobil Chemical France est soumis à la surveillance du benzène. Cela ne signifie pas pour autant qu'ils sont les seuls émetteurs potentiels de leurs zones.

Tableau 10 : Comparaison des moyennes annuelles de benzène par site aux valeurs de référence

Zone	Typologie	N° de site	Nb de périodes	Moyenne annuelle de benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
LH	Hors ZI	1	16	0.58
LH	Hors ZI	2	16	0.43
LH	ZI	3	16	0.87
LH	ZI	4	15	0.87
LH	ZI	5	15	0.79
LH	ZI	6	15	1.17
LH	ZI	7	16	5.07
LH	ZI	8	16	2.70
PJ	Hors ZI	9	12	0.68*
PJ	Hors ZI	10	16	0.62
PJ	ZI	11	15	0.62
PJ	ZI	12	14	1.01*
PJ	ZI	13	16	17.47
PJ	ZI	14	15	3.01
PJ	ZI	15	16	0.67
témoin	Hors ZI	16	16	0.43
Valeurs de référence				
exposition population générale sur 30 ans		Objectif de qualité		2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
exposition population travailleurs tiers 218 j/an, 8 h/j pendant 30 ans		VTR Anses 2014		4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Commentaires :

Pour la zone du Havre. Les moyennes annuelles des sites 1, 2 et 3 situés Hors ZI sont inférieures à la valeur d'exposition de la population générale. Le site 7 dépasse la valeur de référence pour l'exposition des travailleurs tiers. Au regard de la localisation des sources et des directions de vents, il est possible que le site ait été influencé par une source proche présente en dehors du périmètre de l'entreprise.

Pour la zone de Port-Jérôme. Les moyennes annuelles des sites 9 et 10 situés Hors ZI sont inférieures à la valeur d'exposition de la population générale. Le site 13 dépasse la valeur de référence pour l'exposition des travailleurs tiers. *Un bémol est à signaler pour les sites 9 et 12 dont la moyenne annuelle a été calculée respectivement sur 12 et 14 périodes soit 42 et 49 jours, au lieu de 52 jours minimum demandés par l'arrêté préfectoral envoyé aux industriels.

4.4. Résultats d'acrylonitrile

Synthomer est le seul industriel de la ZI du Havre à être soumis à la surveillance de l'acrylonitrile. Les concentrations d'acrylonitrile dans l'air ambiant ont été mesurées sur 4 campagnes de deux semaines, réparties tout au long de l'année 2020-2021, sur trois sites de mesures (Figure 14) : le site 3 Hors ZI sous les vents de Synthomer, le site 4 en ZI et enfin le site 16 comme référence du niveau de fond en acrylonitrile en milieu rural.

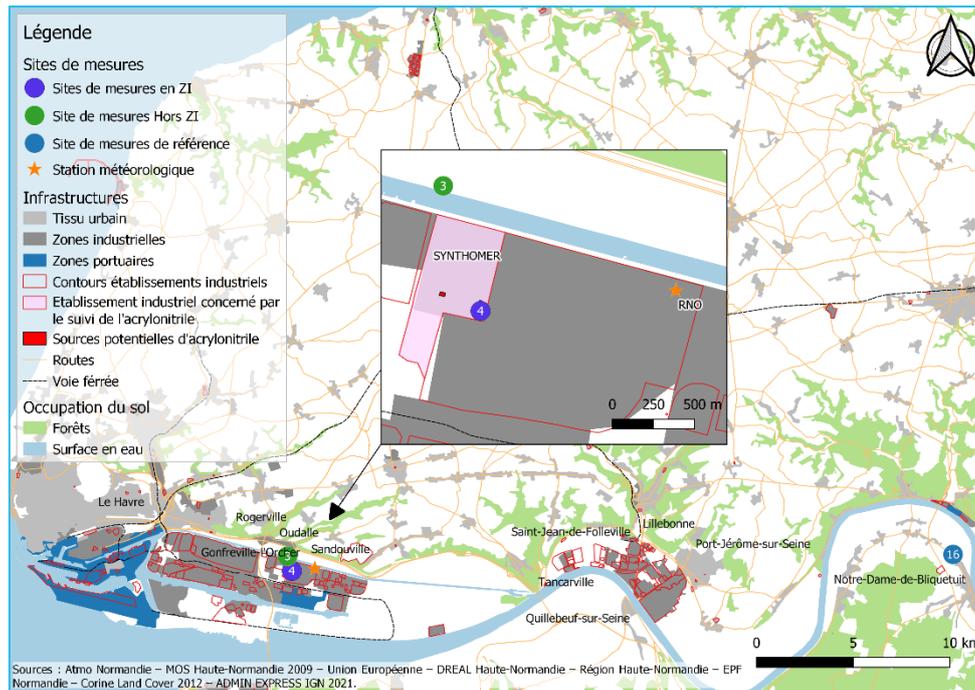


Figure 14 : Localisation des sites de mesures par rapport aux sources potentielles d'acrylonitrile

4.4.1. Fréquence d'exposition des échantillons aux vents

A partir des roses des vents de la station Renault (Figure 5) il est possible d'estimer un temps d'exposition des échantillons aux vents provenant des sources d'émissions potentielles d'acrylonitrile de la ZI du Havre sur les périodes de mesures (Tableau 11).

Tableau 11 : Fréquence d'exposition des prélèvements aux vents provenant des sources potentielles d'acrylonitrile.

Zone	N° site de mesures	station météorologique de référence	angle des vents en provenance du site d'intérêt	fréquence d'exposition du prélèvement aux vents provenant des sources potentielles d'acrylonitrile			
				du 20/09 au 05/10/2020	du 11/01 au 25/01/2021	du 9/04 au 23/04/2021	du 21/06 au 05/07/2021
LH	3	RNO	[SE ; SSO [10.6	10.7	0	10
LH	4	RNO	[0 ; N [22.3	13.1	13.1	18.4

Commentaires :

C'est lors de la 1^{ère} campagne que le site 4, situé en ZI, est le plus exposé à la source potentielle d'acrylonitrile. Excepté pour la 3^{ème} campagne, le site 3 situé Hors ZI est exposé de façon constante aux vents en provenance de la source potentielle d'acrylonitrile.

4.4.2. Concentrations par campagne

Le Tableau 12 présente les concentrations d'acrylonitrile par campagne pour chaque site.

Tableau 12 : Concentrations d'acrylonitrile en microgrammes par mètre cube par site pour chaque campagne de l'étude 2020-2021.

N° de site	Typologie	Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3	Campagne 4
3	Hors ZI	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4	ZI	1.1	3.5	21	15
16	réf	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

Commentaires : Les concentrations des sites 3 et 16, situés en ZI sont inférieures à la limite de quantification pour l'ensemble des campagnes, la dispersion des émissions potentielles d'acrylonitrile est limitée à un secteur géographique restreint. Pour le site 4 les concentrations sont fluctuantes d'une campagne à l'autre, les conditions météorologiques et des émissions d'acrylonitrile non constantes sur la période de l'étude peuvent expliquer ces résultats.

4.4.3. Concentrations annuelles et comparaison aux valeurs de référence

Le Tableau 13 présente la moyenne annuelle d'acrylonitrile pour chaque site, permettant la comparaison aux valeurs de référence.

Tableau 13 : Comparaison des moyennes annuelles d'acrylonitrile aux valeurs de référence.

N° de site	Moyenne annuelle d'acrylonitrile en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valeurs de référence	
4	10.2	exposition population travailleurs tiers 218 j/an, 8 h/j pendant 30 ans	VTR chronique à seuil US EPA 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
3	< 0.14	exposition population générale sur 30 ans	VTR chronique à seuil US EPA 1991 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
16	< 0.14		

Commentaires : Les concentrations annuelles d'acrylonitrile des sites 3 et 16 situés hors ZI sont inférieures à la valeur de référence pour l'exposition de la population générale. La concentration annuelle du site 4 situé dans la ZI est légèrement supérieure à la valeur de référence pour l'exposition des travailleurs tiers.

5. Discussion

La répartition des 4 campagnes de mesures entre septembre 2020 et juillet 2021 a permis de réaliser les prélèvements sur une période de temps relativement représentative des conditions de vents sur l'année (Figure 7). Cependant, les boîtes à moustaches (Figure 9, Figure 12) et les diagrammes de concentrations par campagne pour l'ensemble des polluants mesurés (Figure 10, Figure 13, Tableau 12) montrent que les concentrations relevées dans l'air ambiant fluctuent, parfois de façon importante d'une campagne à l'autre. Cette variabilité peut s'expliquer d'une part par la météorologie (direction du vent par rapport à la source, vent faible contribuant à l'accumulation des polluants à proximité de la source...) c'est le cas par exemple du site 15 pour le 1.3-butadiène lors des deux premières campagnes ; d'autre part par des émissions non constantes entre les périodes de mesures c'est le cas du site 4 pour le 1.3-butadiène. A noter que le choix de localiser une partie des sites de mesures dans l'enceinte des entreprises suivies (en limite de propriété) plutôt qu'au sein des entreprises voisines a potentiellement pu conduire à majorer l'estimation de l'exposition réelle des travailleurs tiers. En revanche les concentrations mesurées ne sont pas toujours en lien avec l'exposition des sites aux vents en provenance des sources de pollution visées par l'étude : c'est le cas des sites 7 et 8 pour le benzène ou du site 13 pour le 1.3-butadiène et le benzène et pourraient dans ces cas être liées à d'autres sources proches non connues et potentiellement extérieures aux entreprises suivies.

La moyenne annuelle de 1.3-butadiène du site 4 sur la ZI du Havre dépasse la valeur de référence (VTR chronique sans seuil, US EPA 2002 de $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour l'exposition des populations de travailleurs tiers. Les moyennes annuelles de benzène du site 7, sur la zone du Havre, et du site 13, sur la ZI de Port-Jérôme, dépassent la valeur de référence (VTR Anses 2014 de $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour l'exposition des travailleurs tiers. Enfin la comparaison des moyennes annuelles d'acrylonitrile du site 4 sur la ZI du Havre dépasse la valeur de référence (VTR chronique à seuil, US EPA de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour l'exposition des populations de travailleurs tiers.

Cependant la comparaison des moyennes annuelles ne révèle aucun dépassement des valeurs de référence pour l'exposition de la population générale pour les sites 1, 2, 3, 9 et 10 situés en dehors des zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme. Par ailleurs les concentrations de ces sites sont légèrement supérieures ou du même ordre de grandeur que celle du site 16, témoin rural. L'impact sur les concentrations moyennes de 1.3-butadiène, benzène et acrylonitrile dans l'air ambiant autour des ZI du Havre et de Port-Jérôme apparaît donc limité sur les périodes considérées.

6. Conclusion et perspectives

Une étude de surveillance du 1,3-butadiène, du benzène et de l'acrylonitrile dans l'air ambiant a été effectuée entre septembre 2020 et juillet 2021 sur 4 campagnes de 14 jours afin de tester le déploiement opérationnel de la mesure du 1.3-butadiène par tubes actifs et aboutir à des moyennes annuelles de 1.3-butadiène, benzène et acrylonitrile comparables aux valeurs de références. Cette étude exploratoire a été menée avec certains industriels émetteurs de ces polluants sur les zones du Havre et de Port-Jérôme, ainsi qu'avec le soutien méthodologique et logistique du laboratoire TERA Environnement et de l'IMT Nord Europe.

La comparaison des moyennes annuelles ne révèle aucun dépassement des valeurs de référence pour l'exposition de la population générale pour les sites situés en dehors des zones industrielles. De plus les concentrations de ces sites sont légèrement supérieures ou du même ordre de grandeur que le témoin rural. L'impact sur les concentrations moyennes de 1.3-butadiène, benzène et acrylonitrile dans l'air ambiant autour des ZI du Havre et de Port-Jérôme apparaît donc limité sur les périodes concernées. Cependant sur certains sites industriels les mesures dépassent plusieurs valeurs de référence pour le 1.3-butadiène, le benzène et l'acrylonitrile. L'étude a également mis en évidence des différences significatives de concentrations entre les campagnes pas toujours en lien avec l'exposition des sites aux vents en provenance de sources de pollution visées. Il semblerait que pour les sites concernés ces différences soient à mettre en relation avec des variations d'émissions entre les campagnes issues de sources proches internes ou externes.

Dans le cadre d'une démarche d'amélioration continue au cours de l'étude 2020-2021 mais aussi pour la mise en place d'une nouvelle campagne, des solutions ont été apportées pour améliorer les conditions de déploiement de la campagne et ainsi limiter le nombre de prélèvements invalides. Atmo Normandie s'est équipée de pompes neuves afin de disposer d'un délai moins contraint pour vérifier leur bon fonctionnement avant chaque campagne (par rapport à la location), du matériel de secours a été prévu pour chaque zone, les climatiseurs des cabines, à l'origine de coupures de courant, ont été remplacés, une enceinte permettant une régulation thermique du prélèvement a été installée sur un site en intérieur non équipé initialement, le nombre de personnes habilité à mener la campagne au sein d'Atmo Normandie a été augmenté. D'autres points d'amélioration sont en cours de réflexion : ainsi le LCSQA travaille actuellement sur l'utilisation d'un nouvel adsorbant pour effectuer des analyses de 1,3-butadiène avec des tubes actifs prélevés sur 7 jours, ce qui promet des perspectives intéressantes en terme de déploiement opérationnel, notamment pour limiter le nombre de déplacements et d'analyses. De plus il serait possible de comparer les résultats d'acrylonitrile obtenus à partir de prélèvements par tubes passifs avec des prélèvements par tubes actifs afin, si le test est concluant, de n'avoir plus qu'une méthode de prélèvements pour l'ensemble des polluants.

7. Bibliographie

- [1] Directive n° 2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- [2] ANSES (2018) - Polluants "émergents" dans l'air ambiant.
ANSES (2021) - Valeurs toxicologiques de référence : le 1,3-butadiène – rapport d'expertise collective
- [3] Atmo Normandie (2020) – Etude exploratoire sur les mesure de 1,3-butadiène dans l'air ambiant
- [4] LCSQA (2020) – Note technique - Polluants émergents : 1,3 butadiène - Méthodes disponibles pour la détermination des concentrations et niveaux rencontrés dans l'air ambiant
- [5] Atmo Grand Est (2021) Evaluation du 1,3 butadiène sur la région Grand Est, présentation de la campagne de mesures.
- [6] AtmoSud (2020) Programme industriel surveillance des COV prioritaires.
- [7] INRS. (2018). Fiche Metropol M-424.
- [8] INERIS. (2016) DRC - 16 - 158882 - 12366A, Guide : Surveillance dans l'air autour des installations classées – première édition
- [9] INRS. (2019). Fiche Toxicologiques n°241.
- [10] INRS. (2019). Fiche Toxicologiques n°49.
- [11] INRS. (2017). Fiche Toxicologiques n°105.
- [12] LCSQA. (2014) - Guide méthodologique pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant (version de 2014)



RETROUVEZ TOUTES
NOS **PUBLICATIONS** SUR :
<http://www.atmonormandie.fr/>

Atmo Normandie

3 Place de la Pomme d'Or, 76000 ROUEN

Tél. : +33 2.35.07.94.30

Fax : +33 2.35.07.94.40

contact@atmonormandie.fr

