www.atmo-auvergnerhonealpes.fr

Amélioration des connaissances sur les transferts Air-Eau des HAP

Mesures en vallée de l'Arve

Diffusion : Février 2018

Siège social :
3 allée des Sorbiers 69500 BRON
Tel. 09 72 26 48 90
contact@atmo-aura.fr

votre parten'air
Atmo
AUVERGNE-RHÔNE-ALPES

Conditions de diffusion

Dans le cadre de la réforme des régions introduite par la Nouvelle Organisation Territoriale de la République (loi NOTRe du 16 juillet 2015), les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air de l'Auvergne (ATMO Auvergne) et de Rhône-Alpes (Air Rhône-Alpes) ont fusionné le 1er juillet 2016 pour former Atmo Auvergne-Rhône-Alpes.

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes est une association de type « loi 1901 » agréée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (décret 98-361 du 6 mai 1998) au même titre que l'ensemble des structures chargées de la surveillance de la qualité de l'air, formant le réseau national ATMO.

Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. La structure agit dans l'esprit de la charte de l'environnement de 2004 adossée à la constitution de l'Etat français et de l'article L.220-1 du Code de l'environnement. Elle gère un observatoire environnemental relatif à l'air et à la pollution atmosphérique au sens de l'article L.220-2 du Code de l'Environnement.

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes communique publiquement sur les informations issues de ses différents travaux et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux.

A ce titre, les rapports d'études sont librement disponibles sur les sites www.air-rhonealpes.fr et http://www.atmoauvergne.asso.fr/

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes.

Toute utilisation partielle ou totale de ce document (extrait de texte, graphiques, tableaux, …) doit faire référence à l'observatoire dans les termes suivants : © Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (2018) Amélioration des connaissances sur les transferts Air -Eau - Mesures en vallée de l'Arve

Les données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.

Par ailleurs, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux et pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec Atmo Auvergne-Rhône-Alpes

- depuis le formulaire de contact
- par mail : contact@atmo-aura.fr
- par téléphone : 09 72 26 48 90

Version éditée le 15 février 2018

Financement

Cette étude d'amélioration de connaissances a été rendue possible grâce à l'aide financière particulière des membres suivants :

La Région Auvergne-Rhône-Alpes

Toutefois, elle n'aurait pas pu être exploitée sans les données générales de l'observatoire, financé par l'ensemble des membres d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes

Résumé

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont une famille de composés, faisant partie des polluants organiques persistants (POP). Ils sont émis dans l'atmosphère notamment lors de processus de combustion, et l'un d'entre eux, le Benzo(a)pyrène est règlementé dans l'air ambiant. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes réalise ainsi un suivi de ces composés dans l'air depuis plus de quinze ans. Ces polluants sont également retrouvés dans d'autres milieux, notamment dans les cours d'eau. En Auvergne-Rhône-Alpes, le territoire de la vallée de l'Arve est particulièrement concerné par la présence de HAP dans l'air et la qualité de la rivière Arve est également affectée par ces polluants. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes a donc travaillé conjointement avec le **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME)** de l'Université de Savoie afin de mettre en œuvre des premières mesures de retombées atmosphériques de HAP en vallée de l'Arve et contribuer ainsi à l'amélioration des connaissances sur les transferts Air-Eau de ces polluants. Le LCME a mis en place un dispositif spécifique complémentaire pour les mesures dans la rivière Arve.

Quinze composés ont été recherchés dans les retombées atmosphériques à l'aide de collecteurs disposés sur quatre sites de la vallée : Chamonix, Passy, Magland, Sallanches. Huit composés sont communs à ceux mesurés dans l'air, car principalement en phase particulaire. Les mesures ont été réalisées par période de 1 à 2 mois de janvier à novembre 2016.

Les mesures réalisées sur quatre sites de la vallée de l'Arve ont permis de recueillir des premiers enseignements sur les retombées atmosphériques de HAP :

- → Les retombées moyennes observées par an sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature.
- → Les composés majoritaires retrouvés dans les retombées atmosphériques sont les composés les plus légers, **présents majoritairement en phase gazeuse dans l'air : naphtalène, phénantrène, pyrène, fluoranthène, fluorène.**
- → Les dépôts atmosphériques présentent une grande variabilité temporelle et spatiale dans la vallée de l'Arve.
- → Le site de Passy présente les valeurs maximales de dépôts atmosphériques, notamment au mois de janvier. Le site de Magland présente un comportement similaire, en termes de variations temporelles et de contribution des différents composés, avec des valeurs moindres.
- → La comparaison avec les mesures de benzo(a)pyrène dans l'air à Passy montre une bonne cohérence de l'évolution temporelle.

La compréhension et la quantification des processus de transfert des HAP à l'interface air-eau est complexe et les mesures réalisées apportent une petite pierre à l'édifice. Afin de poursuivre dans l'amélioration des connaissances, les mesures de retombées atmosphériques doivent être comparées avec les mesures réalisées par le LCME dans la rivière.

Sommaire

1. Contexte et introduction 7
1.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) 7
1.2. Les HAP atmosphériques en vallée de l'Arve 11
1.3. Les HAP dans l'eau en vallée de l'Arve 13
2. Méthodologie 14
2.1. Les composés recherchés 14
2.2. Sites de mesures 15
2.3. Matériel 16
2.4. Périodes de mesures 17
3. Résultats 17
3.1 Problèmes techniques 18
3.2 Météo et contexte atmosphérique 18
3.3 Estimation des retombées atmosphériques de HAP 19
3.4 Comparaison avec les mesures de HAP dans l'air 22
4. Conclusions et perspectives 23

Illustrations

Figure 1 Transferts des HAP dans les compartiments atmosphère, cours d'eau et sols (Extrait de Bourcereau) 9
Figure 2 : Evolution des émissions de HAP en Rhône-Alpes entre 2005 et 2014 (cadastre Air Rhône-Alpes – v2016-2) 10
Figure 3 Cumul des concentrations des 10 HAP dans l'air en 2016 sur la station de Passy 12
Figure 4 Cartographie annuelle du B(a)P dans l'air en Haute-Savoie en 2015 12
Figure 5 Bassin versant de l'Arve 13
Figure 6 Etat initial SDAGE du bassin versant de l'Arve - Qualité des eaux superficielles de 1995-2007 - HAP 14
Figure 7 Emplacement des sites de mesure 16
Figure 8 Jauge de retombées à Magland (à gauche) et station de Passy (à droite) 16
Figure 9 Dispositifs de mesure à Chamonix – à gauche, collecteur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, à droite celui du LCME 17
Figure 10 Température à Passy et Précipitations à Chamonix (données Météo-France) 18
Figure 11 Concentrations journalières de PM10 sur les sites de mesure 18
Figure 12 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Passy 19
Figure 13 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Chamonix 19
Figure 14 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Sallanches 20
Figure 15 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Magland 20

Figure 17 Profil moyen Passy
Figure 18 Profil moyen Chamonix 21
Figure 19 Profil moyen Sallanches
Figure 20 Profil moyen Magland ...22
Figure 21 Retombées atmosphériques de B(a)P – VM = valeur manquante 22
Figure 22 Comparaison des mesures de benzo(a)pyrène dans l'air avec les retombées atmosphériques à Passy 23

1. Contexte et introduction

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont une famille de composés, faisant partie des polluants organiques persistants (POP). Ils sont émis dans l'atmosphère notamment lors de processus de combustion, et l'un d'entre eux, le Benzo(a)pyrène est règlementé dans l'air ambiant. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes réalise ainsi un suivi de ces composés dans l'air depuis plus de quinze ans.

Ces polluants sont également retrouvés dans d'autres milieux, notamment dans les cours d'eau. Cette problématique de la présence des HAP dans les cours d'eau est manifeste dans la région. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes a spécifiquement été interpelée sur le territoire du Rhône, du Drac, et également de l'Arve.

Différents travaux ont montré que, **l'atmosphère joue un rôle majeur** dans leur stockage, leur dégradation et leur transport. En effet, les HAP sont principalement émis dans l'atmosphère avant d'être distribués dans les autres compartiments environnementaux. En Auvergne-Rhône-Alpes, le territoire de la vallée de l'Arve est particulièrement concerné par la présence de HAP dans l'air, faisant l'objet notamment de programmes de recherche, par exemple DECOMBIO (Déconvolution de la contribution de la biomasse aux PM10), dans le cadre du programme PRIMEQUAL.

Toutefois, il apparait nécessaire d'évaluer et quantifier les processus de retombées atmosphériques de ces contaminants, leur transfert vers les rivières de fond de vallées et la contribution des apports atmosphériques aux niveaux de contamination des rivières. En effet, l'un des enjeux de ces travaux est de pouvoir apporter, à terme, des réponses quant à l'origine des niveaux de HAP dans les eaux, d'analyser l'impact potentiel des apports atmosphériques, afin d'évaluer la pertinence de fixer des objectifs de réduction des rejets atmosphériques des HAP pour la reconquête de la qualité des eaux des rivières.

Le **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME)** de l'Université de Savoie a débuté des travaux sur cette thématique de transferts des polluants organiques persistants vers les milieux aquatiques de montagne, notamment dans la thèse de Johanna Marçais (2017), s'intéressant à la rivière Arc (Maurienne) et le lac de la Muzelle (Ecrins).

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes a travaillé conjointement avec le LCME afin de mettre en œuvre des premières mesures de retombées atmosphériques de HAP en vallée de l'Arve et contribuer ainsi à l'amélioration des connaissances sur les transferts Air-Eau de ces polluants. Le LCME a mis en place un dispositif spécifique complémentaire pour les mesures dans la rivière Arve.

Ce rapport présente la méthodologie mise en œuvre ainsi que les résultats des mesures réalisées dans les retombées atmosphériques.

1.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont une famille de composés émis comme sous-produits par toutes les techniques de combustion, y compris lors de la combustion de biomasse. Ce sont des composés cancérigène et/ou mutagène avérés. Ils sont ciblés en air ambiant par la IV^{ème} directive fille (2004/107/CE) du 15 décembre 2004, et le benzo(a)pyrène (BaP) a été choisi comme traceur du risque cancérigène (groupe 1 du CIRC[1]), il est réglementé en air ambiant avec une valeur cible fixée à 1 ng/m^3 en moyenne annuelle.

[1] Centre International de Recherche sur le Cancer

Sources

Les sources de HAP dans l'environnement sont nombreuses et variées : combustion de matières fossiles (chauffage, transport routier, industrie) et de biomasse, incinération de déchets sont des exemples d'activités anthropiques, émettrices de HAP. Ces composés peuvent également provenir de sources naturelles, comme les feux de forêts.

Le tableau suivant présente les HAP prédominants en fonction des différentes sources [Masclet et al. 1984].

HAP	Abbrév.	Chauffage domestique	Véhicule à essence	Véhicule diesel	Usine engrais	Raffinerie pétrole	Centrale électrique à charbon	Usine d'incinération de déchets	Fonderie
Anthracène	ANT					×			
Benzo(a)anthracène	BaA	×			×				×
Benzo(b)fluoranthène	BbF								×
Benzo(k)fluoranthène	BkF								
Benzo(ghi)pérylène	BghiP								
Benzo(a)pyrène	BaP		×						×
Chrysène	CHR	×						×	
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA								
Fluoranthène	FL	×		×	×		×		×
Indéno(123,cd)pyrène	IP		×						
Phénanthrène	PHE			×	×	×	×	×	
Pyrène	PY	×		×		×		×	

Tableau 1 HAP prédominants dans les émissions de différentes sources

Afin de déterminer les sources de HAP dans les particules atmosphériques et les sédiments, des ratios peuvent être utilisés. Un tableau récapitulatif de ces ratios est dressé dans la thèse de D. Gateuille (2013) (Université Pierre et Marie Curie-Sorbonne Universités).

Transferts des HAP dans l'atmosphère

Les phénomènes de transfert de HAP dans les milieux sont notamment décrits dans la thèse de D. Gateuille (2013) et dans des travaux sur l'accumulation des HAP dans la rivière Doubs, rapport rédigé par L. Bourcereau (Université de Franche Comté).

L'atmosphère joue un rôle majeur dans le stockage, la dégradation et le transport à longue distance des HAP (Gateuille, 2013). La répartition phase gazeuse/phase particulaire dans l'atmosphère est notamment déterminée par la pression de vapeur saturante du composé. Cette répartition peut varier en fonction des sources d'émission et des conditions météorologiques.

Les échanges entre l'atmosphère et les compartiments sols, végétation et cours d'eau sont de deux grands types :

- Les retombées sèches ou humides
- Les échanges gazeux

La Figure 1 , extraite du rapport de L. Bourcereau sur la rivière Doubs, illustre les échanges atmosphère - cours d'eau. Toutefois, il faut noter que les échanges gazeux air – eau peuvent également avoir lieu dans le sens d'une absorption.

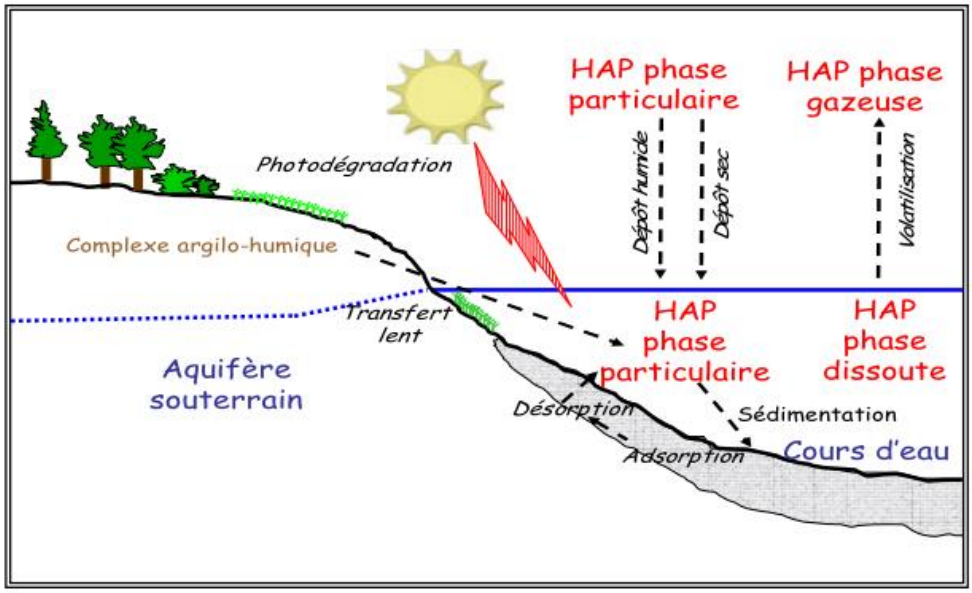


Figure 1 Transferts des HAP dans les compartiments atmosphère, cours d'eau et sols (Extrait de Bourcereau)

Dans la thèse de L. Gateuille, une synthèse de valeurs observées pour les flux de HAP en µg/m^2/an a été effectuée (cf. Tableau 2).

Type	Valeur	Lieu - Type	Composés
Concentrations dans les retombées (ng.L^{-1})	6 - 1012 [a]	Le Havre - Urbain	Σ14
	1 - 1660 [a]	Rouen - Urbain	Σ14
	1 - 222 [b]	Evreux - Périurbain	Σ14
	8 - 130[c]	Ouessant -Côtier	Σ14
	51 - 323[c]	Paris - Urbain	Σ14
Flux (µg.m^{-2}.an^{-1})	210 [d]	Le Havre - Urbain	Σ14
	140-160 [e]	Paris - Urbain	Σ13
	234 [f]	Paris - Urbain	Σ14
	51 - 120 [g]	Seine amont	Σ14

a - Motelay-Massei et al., 2007a. b - Motelay-Massei et al., 2003. c - Garban et al., 2002. d - Motelay-Massei et al., 2006. e - Bressy et al., 2012. f - Ollivon et al., 2002. g - Blanchard et al., 2007.

Tableau 2 Retombées atmosphériques de HAP dans le bassin de la Seine (Extrait de Gateuille 2013)

Au-delà des apports directs de l'air vers le cours d'eau, il peut y avoir également un apport indirect par lessivage des sols du bassin versant (après dépôts atmosphériques sur ces sols).

J. Marçais a réalisé dans sa thèse un état de l'art des différentes études et processus entrant en jeu dans les transferts Air-Eau, conduisant à la conclusion suivante : *« Les quelques études de transferts à l'interface air-eau ont été principalement menées dans des fleuves et estuaires aux Etats-Unis, quelques-unes en mers européennes et seulement deux études ont été réalisées à notre connaissance en milieu de montagne sur des lacs d'altitude. Toutes ces études ont été effectuées en réalisant des prélèvements ponctuels et sur des masses d'eau dites « peu dynamiques ». Les études en système hydrique dynamique sont encore plus rares et ne sont pas focalisées sur les transferts air-eau mais sur du transport et de l'indentification de sources de contamination. »*

Mesures dans l'air en Rhône-Alpes

En Rhône-Alpes, les premières mesures de HAP dans l'air ont débuté à la fin de l'année 2001 dans le cadre d'un programme pilote national. Ces premières mesures avaient alors montré des niveaux de HAP en Rhône-Alpes supérieurs à ceux mesurés dans d'autres régions françaises. De ce fait, un véritable programme de surveillance des HAP a été mis en place par les AASQA pour permettre d'évaluer l'exposition de la population à ces composés et suivre l'évolution des teneurs ambiantes au fil des années.

Par ailleurs, un autre élément de surveillance a été mis en place par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes concernant les HAP : l'élaboration et la mise à jour régulière d'un cadastre régional de leurs émissions dans l'air par différents secteurs d'activité.

Ce cadastre permet d'appréhender l'évolution temporelle des émissions vers l'atmosphère de 16 HAP (Figure 2). Il concerne les HAP suivants : acénaphtène, acénaphtylène, anthracène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(ghi)perylène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, chrysène, dibenzo(ah)anthracène, fluoranthène, fluorène, indeno(123cd)pyrène, naphtalène, phénantrène, pyrène.

Le secteur **résidentiel/tertiaire** est le secteur le plus émetteur de HAP (environ la moitié).

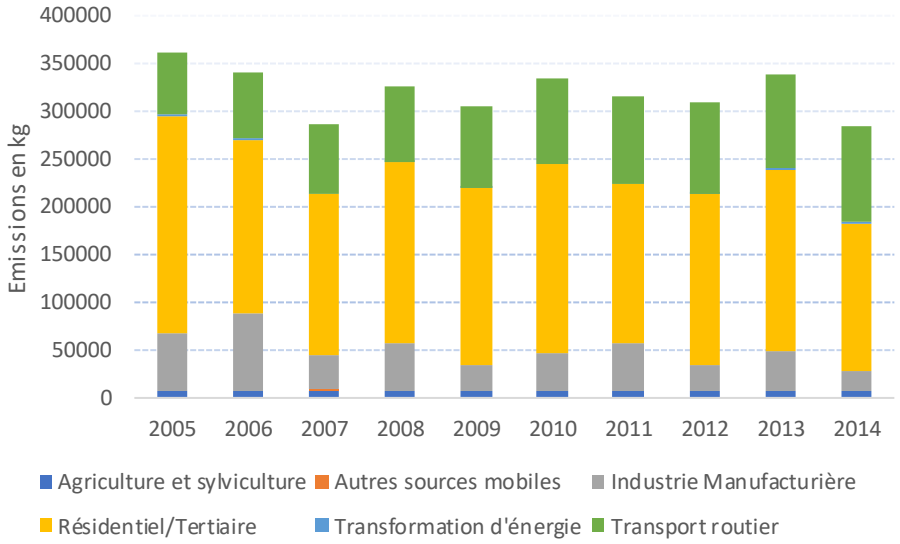


Figure 2 : Evolution des émissions de HAP en Rhône-Alpes entre 2005 et 2014 (cadastre Air Rhône-Alpes – v2016-2)

Le Tableau 3 illustre la liste des HAP mesurés par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes. Cette liste comptait initialement 19 composés et tend vers une diminution à 10. Cette liste plus restreinte comprend évidemment le seul HAP réglementé (BaP) ainsi que les 8 HAP (à l'exception du fluoranthène) cités dans l'arrêté du 2 février 1998 modifié, relatif aux installations de combustion soumises à déclaration ou à autorisation et pour lesquels il existe une valeur limite à l'émission (en sortie de cheminée d'un process industriel par exemple).

Liste des HAP	Abréviation	Catégorie	Type de HAP	Phase (%en phase particulaire)
2-méthylfluoranthène	-		-	P/G (40%)
2-méthylnaphthalène	-		-	G (8%)
Acénaphthène	Ace		Léger	G (2%)
Anthracène	An		Léger	G (6%)
Benzo(a)anthracène	BaA	HAP(10)	-	**P/G (33%)**
Benzo(a)pyrène	BaP	HAP(10)	Lourd	**P (93%)**
Benzo(b)fluoranthène	BbF	HAP(10)	Lourd	**P (97%)**
Benzo(e)pyrène		HAP(10)	Lourd	**P (95%)**
Benzo(g,h,i)pérylène	BghiP	HAP(10)	Lourd	**P (94%)**
Benzo(j)fluoranthène		HAP(10)	Lourd	**P (82%)**
Benzo(k)fluoranthène	BkF	HAP(10)	Lourd	**P (94%)**
Chrysène	Chr	HAP(10)	Lourd	**P (41%)**
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA	HAP(10)	Lourd	**P (73%)**
Fluoranthène	Fla		Lourd	P/G (8%)
Fluorène	Flu		Lourd	G (3%)
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IP	HAP(10)	Lourd	**P (96%)**
Naphthalène	N		Léger	G (22%)
Phénanthrène	Phe		Léger	G (2%)
Pyrène	Pyr		Lourd	P/G (11%)

Tableau 3 : Liste des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), P=particulaire, G= Gaz

La liste de 10 HAP - HAP(10) dans le tableau - comprend des HAP présents dans l'atmosphère essentiellement sous forme particulaire ; elle regroupe les HAP lourds comprenant plus de 4 cycles aromatiques. De ce fait**, le prélèvement de ces composés ne s'effectue que sur la phase particulaire inférieure à 10 microns (PM10) à l'aide d'un filtre.**

En 2016, des mesures de **HAP dans l'air** ont été réalisées sur les stations urbaines de Lyon Centre, Grenoble les Frênes, Annecy Loverchy, Passy, sur la station de proximité automobile Rocade sud à Grenoble, sur les stations industrielles de Vénissieux village et la Léchère et sur la station rurale de Drôme rurale Sud.

Par ailleurs, des mesures de retombées (recueil des retombées sèches et humides dans des collecteurs) ont été effectuées sur la station rurale de la Drôme dans le cadre de la surveillance nationale du réseau MERA (Observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance).

1.2. Les HAP atmosphériques en vallée de l'Arve

Comme vu au paragraphe précédent, les HAP font l'objet d'une surveillance dans la vallée de l'Arve. Les prélèvements dans l'air sont effectués à l'aide d'un préleveur haut-débit sur une durée de 24 heures 1 jour sur 3, toute l'année.

En 2016, **la moyenne de B(a)P sur la station de Passy est encore supérieure à la valeur de 1 ng.m^{-3}, seuil réglementaire (cf. Annexe 2).**

La Figure 3 présente l'évolution du cumul des concentrations des 10 HAP dans l'air pendant l'année 2016. Les concentrations hivernales sont nettement plus élevées que pendant la période avril-septembre. Les concentrations les plus élevées ont été observées en décembre 2016 pendant le long épisode de pollution qui a touché la vallée de l'Arve à cette période.

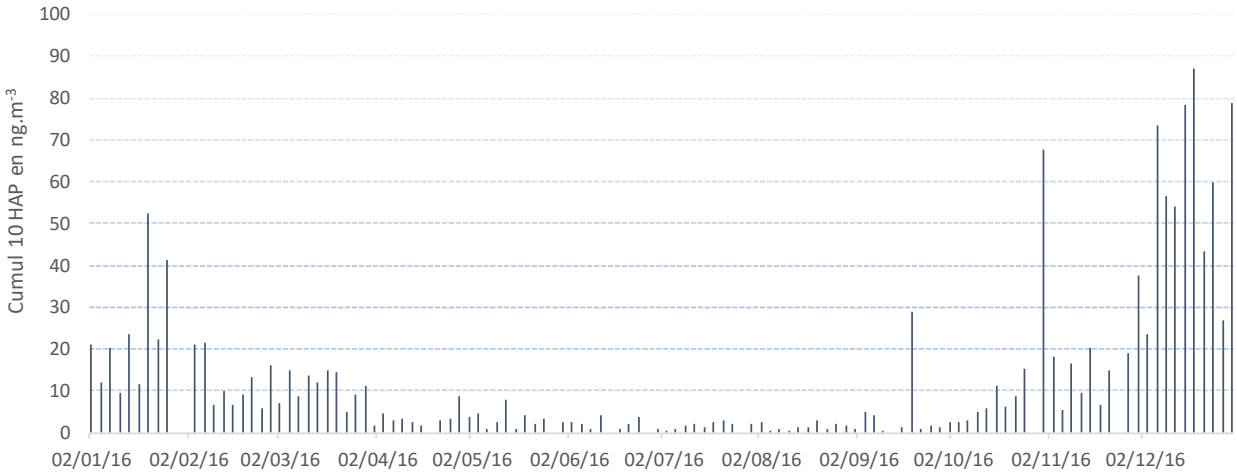


Figure 3 Cumul des concentrations des 10 HAP dans l'air en 2016 sur la station de Passy

Depuis 2014, Atmo Auvergne-Rhône-Alpes réalise une cartographie du B(a)P à l'échelle régionale. La Figure 4 présente la cartographie annuelle du B(a)P pour l'année 2015 en Haute-Savoie.

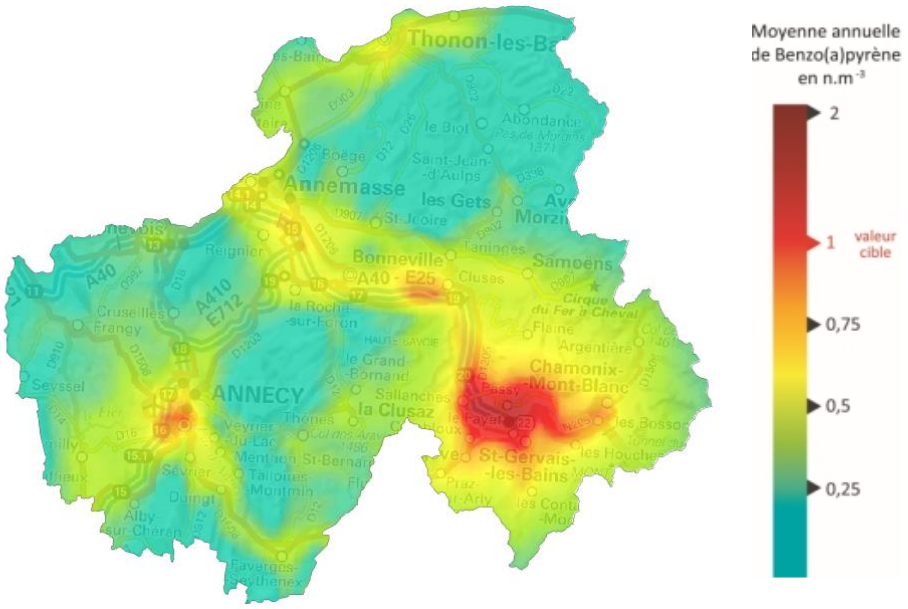


Figure 4 Cartographie annuelle du B(a)P dans l'air en Haute-Savoie en 2015

1.3. Les HAP dans l'eau en vallée de l'Arve

Principal cours d'eau de la Haute - Savoie (département dont il draine environ 1/3 du territoire), l'Arve naît dans les alpages du col de Balme (2191 m) pour courir vers Genève rejoindre le Rhône à la sortie du Lac Léman, 107 kilomètres plus loin. Il croise sur son tracé une trentaine de rivières et torrents affluents, parmi lesquels l'Arveyron, le Bonnant, le Giffre, le Borne, la Menoge, etc. (Source : http://www.riviere-arve.org).

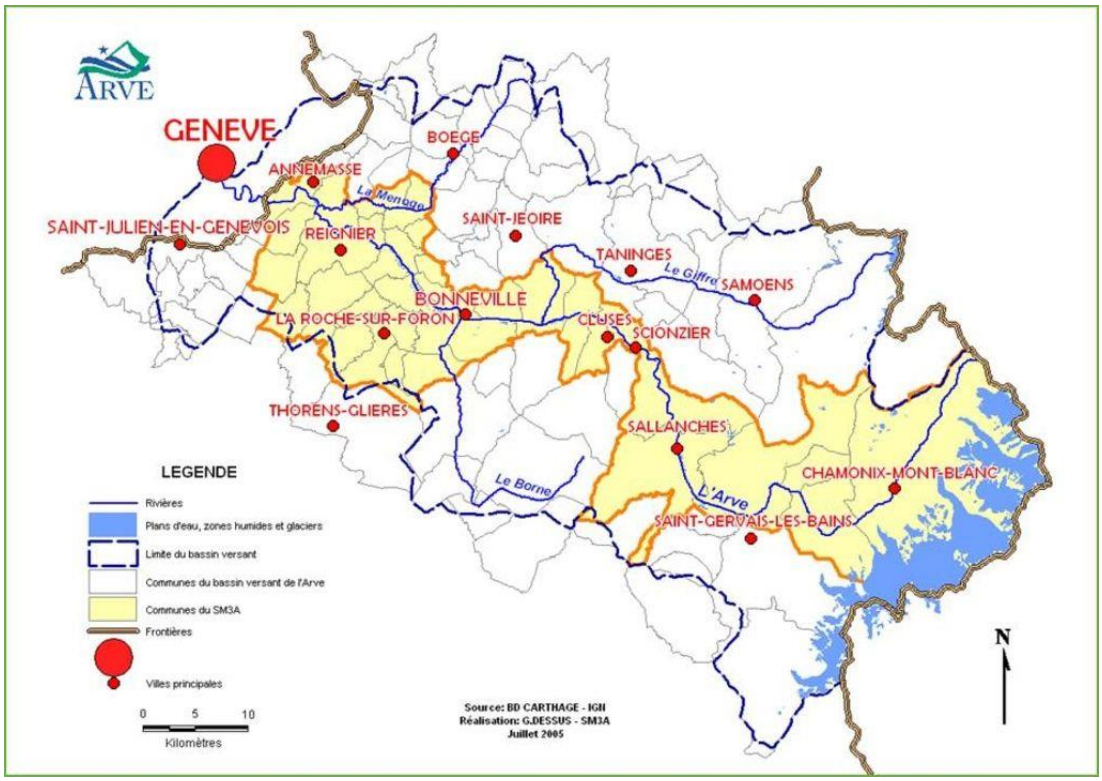


Figure 5 Bassin versant de l'Arve

Le suivi de la qualité des eaux de l'Arve est réalisé par le SM3A (Syndicat Mixte de l'Aménagement de l'Arve et de ses abords). Dans l'état initial du SDAGE du bassin versant de l'Arve, les analyses de la qualité de l'eau montraient une qualité moyenne, voire médiocre, en lien avec la présence des HAP dans l'eau (cf. Figure 6).

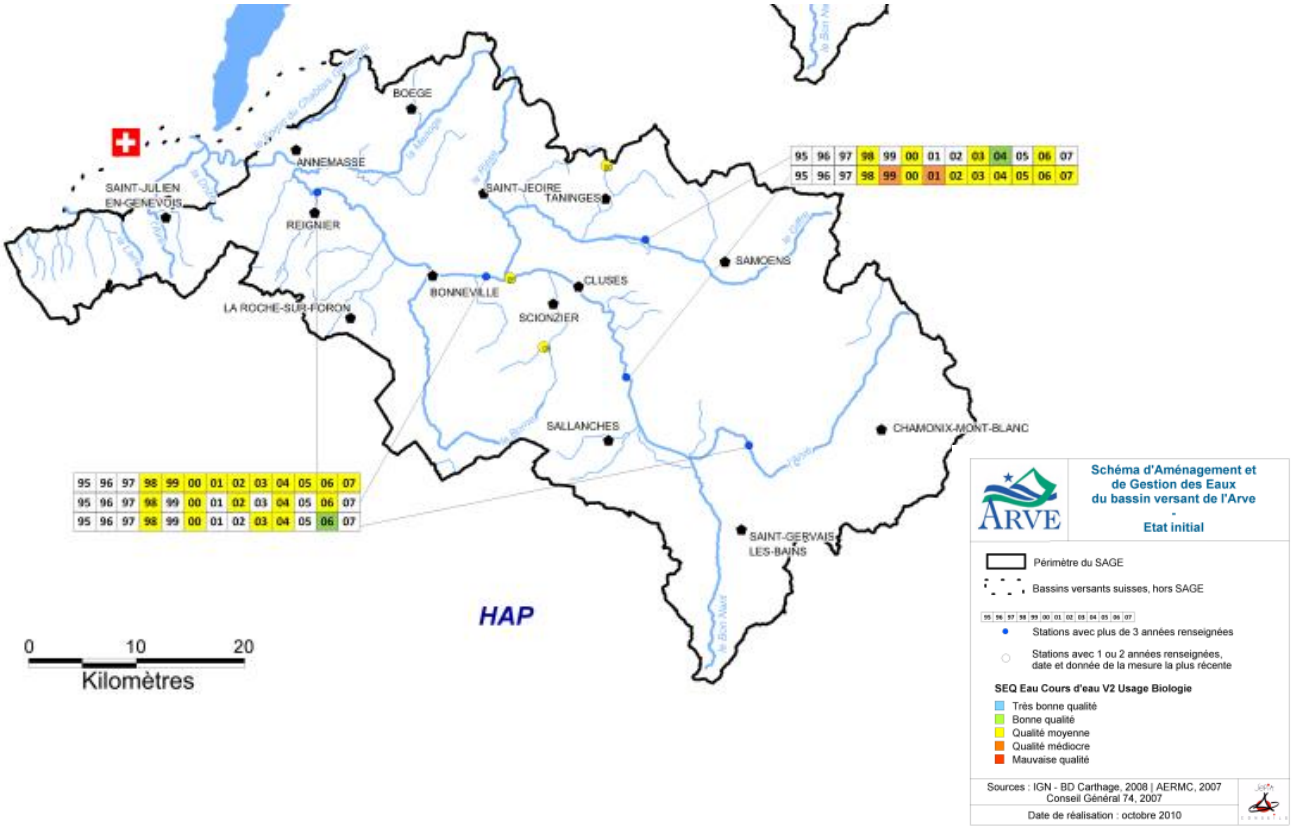


Figure 6 Etat initial SDAGE du bassin versant de l'Arve - Qualité des eaux superficielles de 1995-2007 - HAP

Un rapport établi en 2013 sur le suivi de la qualité des eaux 2012-2013 (SAGE environnement, 2013) indique à nouveau que parmi les stations suivies : 4- Arve aux Houches, 8-Aval Sallanches 11- Giffre 13- Borne et 17- Arve Arthaz, les HAP ne sont détectés que :

- sur la station 8, tous les ans
- sur la station 17, de 2007- à 2010, et ne le sont plus en 2011 et 2012 .

Le Giffre, le Borne et l'Arve amont ne sont pas sujets à cette contamination par les HAP, ce qui renforce l'identification de cette pression polluante chronique sur les tronçons Passy-Sallanches, et qui tend à s'estomper vers l'aval au regard de la chronique de données, éventuellement par dilution des affluents.

2. Méthodologie

2.1. Les composés recherchés

Quinze composés ont été recherchés dans les retombées, huit composés sont communs à ceux mesurés dans l'air, car principalement en phase particulaire.

Liste des HAP	Abréviation	Mesure dans l'air ?	Type de HAP	Phase (%en phase particulaire)
Acénaphthène	Ace		Léger	G (2%)
Anthracène	An		Léger	G (6%)
Benzo(a)anthracène	BaA	Oui	-	**P/G (33%)**
Benzo(a)pyrène	BaP	Oui	Lourd	**P (93%)**
Benzo(b)fluoranthène	BbF	Oui	Lourd	**P (97%)**
Benzo(g,h,i)pérylène	BghiP	Oui	Lourd	**P (94%)**
Benzo(k)fluoranthène	BkF	Oui	Lourd	**P (94%)**
Chrysène	Chr	Oui	Lourd	**P (41%)**
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA	Oui	Lourd	**P (73%)**
Fluoranthène	Fla		Lourd	P/G (8%)
Fluorène	Flu		Lourd	G (3%)
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IP	Oui	Lourd	**P (96%)**
Naphthalène	N		Léger	G (22%)
Phénanthrène	Phe		Léger	G (2%)
Pyrène	Pyr		Lourd	P/G (11%)

Tableau 4 Liste des composés recherchés

2.2. Sites de mesures

Dans le cadre de cette première étude d'amélioration des connaissances, **quatre sites ont été équipés par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes pour la mesure des HAP dans les retombées**, à proximité des stations de mesure de qualité de l'air. A Chamonix, la station de mesures ne pouvait pas accueillir le matériel nécessaire, le site a été installé en zone urbaine, route des Pèlerins, à environ 1 km de la station urbaine de Chamonix.

Le LCME a équipé également quatre sites de mesures des HAP dans l'eau dans la rivière Arve, en amont et en aval de la station de Passy, en aval de Sallanches et à Magland.

La Figure 7 présente le dispositif de mesure mis en place pour les mesures dans les retombées et dans l'eau.

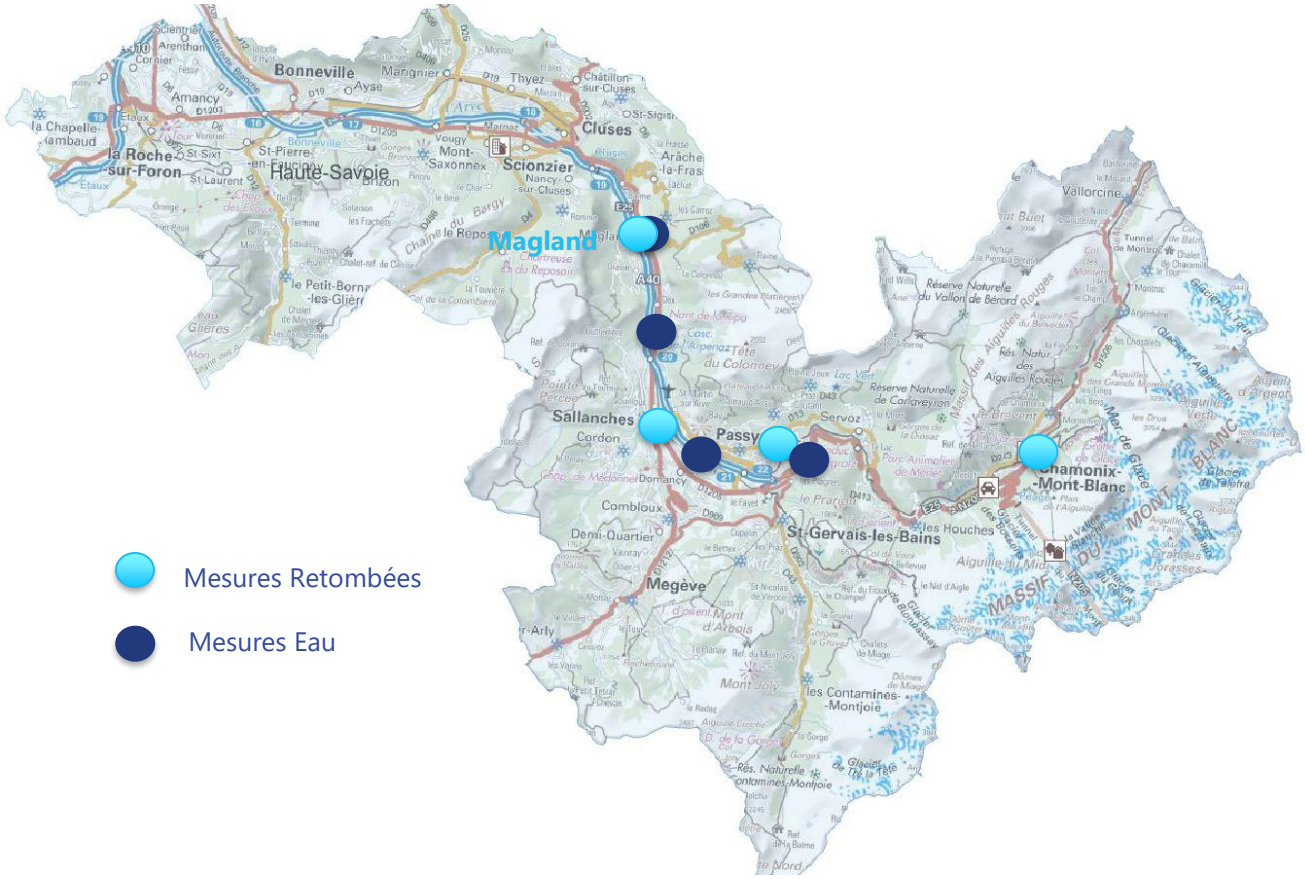


Figure 7 Emplacement des sites de mesure

2.3. Matériel

La mesure de HAP dans les retombées atmosphériques totales est effectuée à l'aide d'un collecteur de retombées appelé, jauge Owen : un flacon en verre, protégé de la lumière et un entonnoir en verre (surface de collecte = 0,04792 m^2). Elle évalue une quantité de polluants se déposant sur la surface du sol, par voie sèche ou humide. Cette mesure caractérise les transferts de polluants (ou flux) entre les deux compartiments que sont l'atmosphère et les sols.
Dans notre cas, elle évalue également le flux à l'interface air-eau.

Figure 8 Jauge de retombées à Magland (à gauche) et station de Passy (à droite)

Sur 3 des 4 sites de mesures (Chamonix, Passy, Magland), un dispositif complémentaire a été installé par le LCME afin de comparer deux méthodes de prélèvement. La méthode utilisée par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes avec un flacon simple, la méthode utilisée par le LCME avec un absorbant (mousse PUF) capable de laisser passer l'eau la traversant mais retenant les composés d'intérêt.

Figure 9 Dispositifs de mesure à Chamonix – à gauche, collecteur d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, à droite celui du LCME

Les prélèvements dans l'eau ont été réalisés par le LCME. La méthode est décrite précisément dans le rapport de T. Masset (2016). Deux types d'échantillonneurs passifs ont été testés : des feuilles de Low-density Polyethylene (LDPE) et des feuilles de silicone (AlteSil Laboratory Sheet, Altec®) dipsosés en parallèle dans la rivière.
Ces supports ont été positionnées dans le lit de la rivière grâce à un support conçu par le LCME.

2.4. Périodes de mesures

Dans le cadre de cette étude exploratoire, les prélèvements ont été réalisés de janvier à novembre 2016. Une période d'un mois a été réalisée en janvier, puis entre 1,5 et 2 mois.

- Prélèvement n°1 : du 5 au 28 janvier 2016
- Prélèvement n°2 : du 28 janvier au 30 mars 2016
- Prélèvement n° 3 : du 30 mars au 1er juin 2016
- Prélèvement n° 4 : du 1er juin au 13 juillet 2016
- Prélèvement n° 5 : du 13 juillet au 7 septembre 2016
- Prélèvement n° 6 : du 7 septembre au 3 novembre 2016

3. Résultats

Ce rapport présente les résultats des retombées atmosphériques avec les collecteurs d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes. Les premiers résultats des prélèvements dans l'eau réalisés par le LCME sont disponibles dans le rapport de T. Masset (2016).

3.1 Problèmes techniques

Plusieurs problèmes techniques sont intervenus pendant la campagne de mesures, entrainant la perte de résultats :

- Prélèvement n°2 (28/01 au 30/03) : jauge fendue à Chamonix (à cause du gel)
- Prélèvement n° 3 (30/03-1/06) : développement algal trop important à Magland
- Prélèvement n° 4 (01/06-13/07) : jauge fendue à Passy
- Prélèvement n° 6 (7/09-3/11) : jauge fendue à Sallanches

A Sallanches, la jauge n'a pas été récupérée fin janvier, les prélèvements n° 1 et 2 sont « mélangés ».

3.2 Météo et contexte atmosphérique

La Figure 10 présente les données caractérisant la météorologie, température à Passy et précipitations à Chamonix.

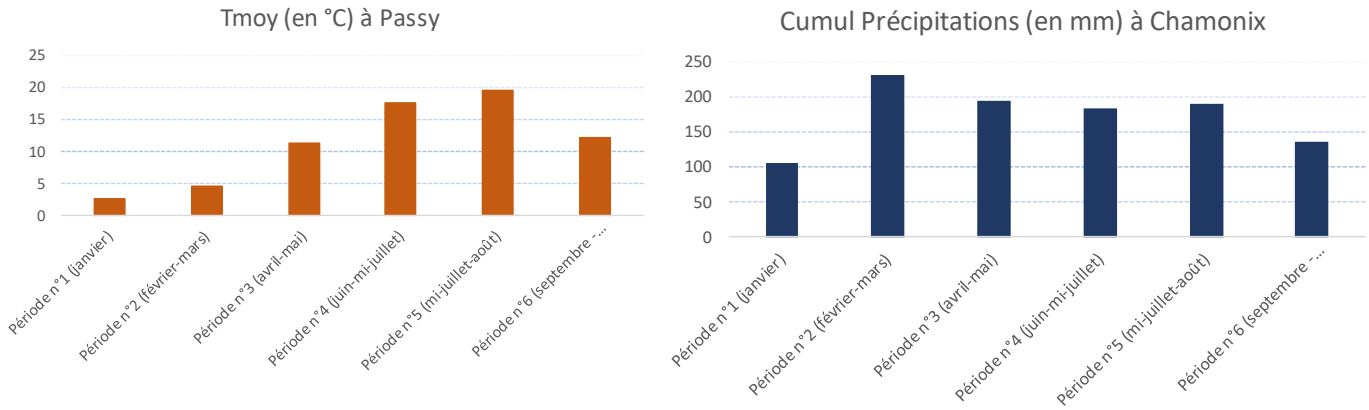


Figure 10 Température à Passy et Précipitations à Chamonix (données Météo-France)

La Figure 11 présente les concentrations journalières de particules PM10 mesurées sur les stations de qualité de l'air d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, à Magland, Sallanches, Chamonix et Passy. Pendant la période de mesure, quelques dépassements du seuil d'information de 50 µg.m^{-3} ont été enregistrés sur les périodes 1 et 2.

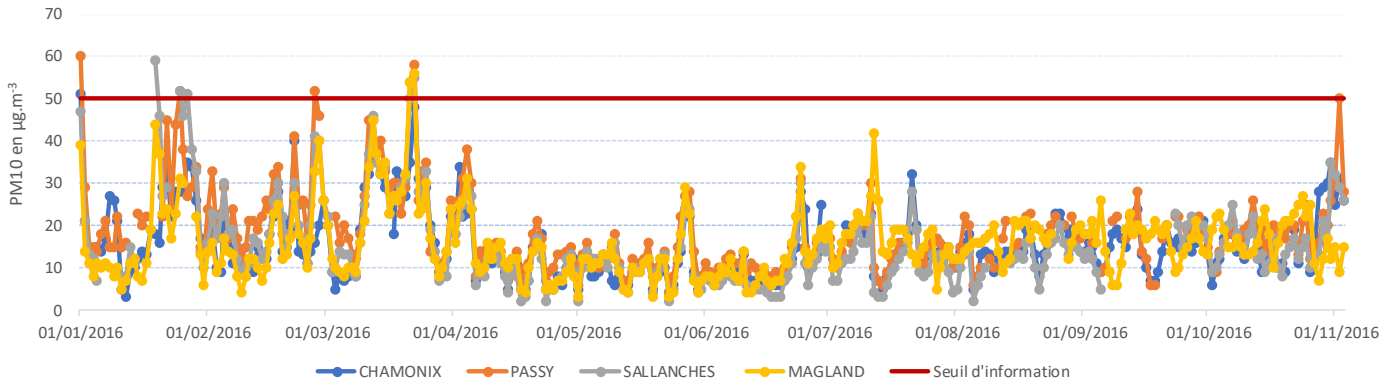


Figure 11 Concentrations journalières de PM10 sur les sites de mesure

3.3 Estimation des retombées atmosphériques de HAP

Les Figure 12 à Figure 15 présentent les résultats en cumul des dépôts par site de mesure. Ces graphes ne mettent pas en évidence une tendance unique d'évolution saisonnière.

La Figure 12 montre qu'à Passy, les retombées de HAP les plus importantes sont au mois de janvier 2016, le cumul des dépôts est supérieur à 1000 ng/m^2/jour. Sur cette période, les composés majoritaires sont le naphtalène, l'acénaphtène et le fluoranthène. Ces composés sont des composés légers majoritairement sous forme gazeuse dans l'air (cf. Tableau 4). Les mesures effectuées en période plus chaude présentent des cumuls de retombées plus faibles, avec comme composé majoritaire le phénanthrène.

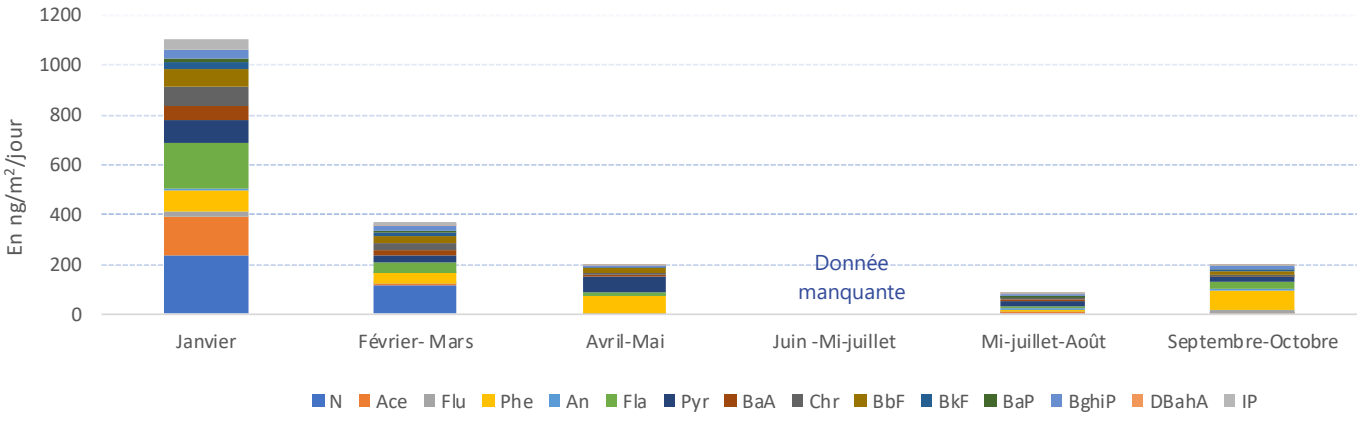


Figure 12 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Passy

A Chamonix, les retombées les plus importantes sont observées au mois d'avril-mai, avec un cumul de l'ordre de 500 ng/m^2/jour (cf. Figure 13). Le pyrène est le composé majoritaire de ce prélèvement.

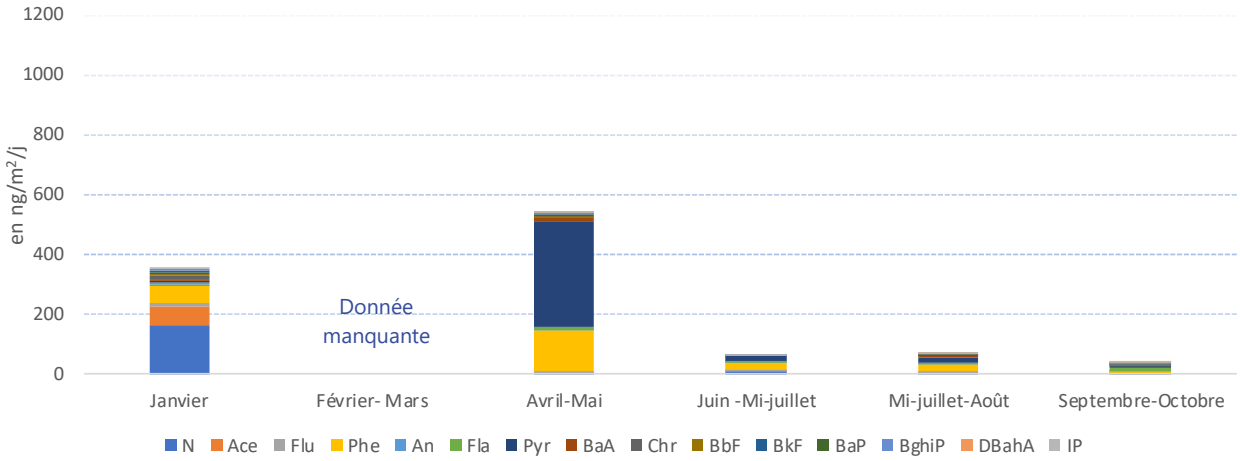


Figure 13 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Chamonix

Le cumul des retombées atmosphériques de HAP à Sallanches est moindre. La période avec les dépôts les plus élevés est celle de juin-juillet.

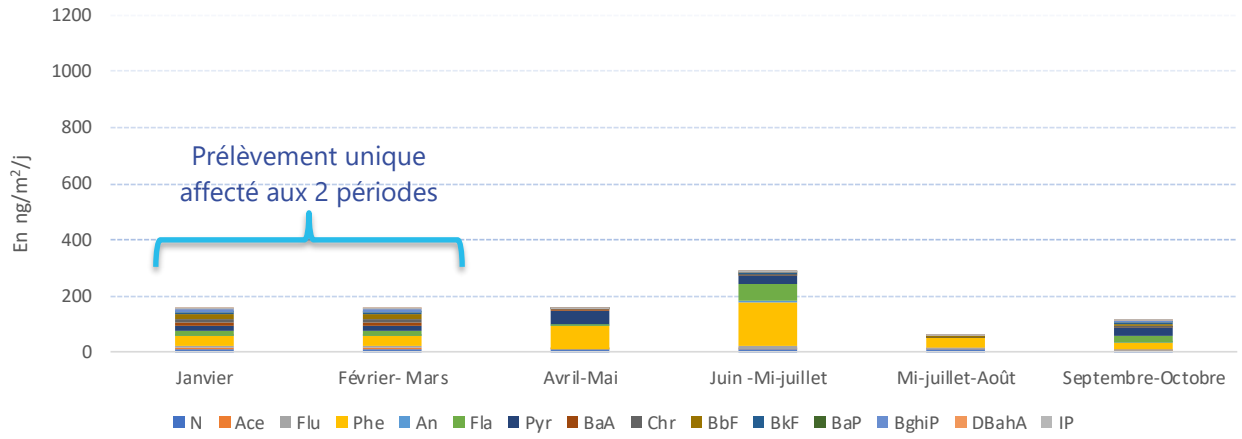


Figure 14 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Sallanches

L'évolution saisonnière des retombées atmosphériques de HAP à Magland est plus proche des résultats de la station de Passy avec un cumul nettement plus élevé sur la période du mois de janvier 2016 (cf. Figure 15). Les composés majoritaires de ce prélèvement sont les mêmes qu'à Passy : naphtalène, acénaphtène, phénanthrène, fluoranthène.

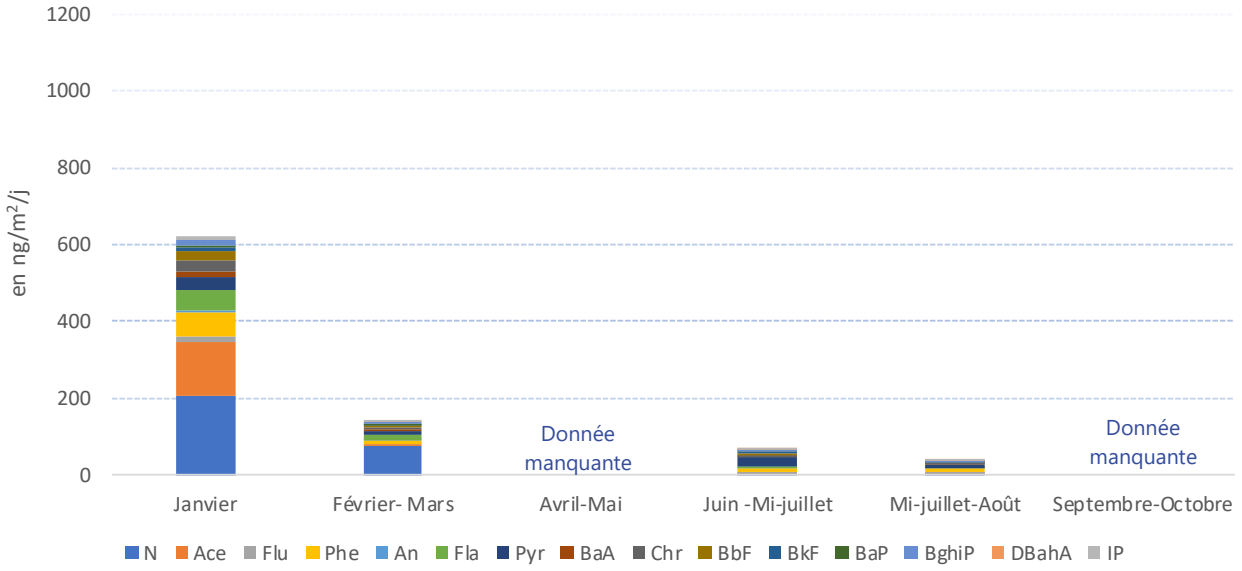


Figure 15 Evolution des retombées atmosphériques de HAP à Magland

Afin de comparer **l'ordre de grandeur des flux** aux valeurs de la bibliographie présentées dans le chapitre 1, on multiplie la moyenne du cumul journalier des retombées par jour par 365, le flux ainsi obtenu varie d'environ 60 à environ 140 µg/m²/an, ces valeurs sont ainsi cohérentes avec celles déjà obtenues (entre 50 à 230 µg/m²/an). Pour des comparaisons plus fines, il faudrait s'intéresser davantage aux méthodologies de mesure et disposer d'une année complète puisque la variabilité des flux est importante.

Le Tableau 5 dresse un récapitulatif des composés majoritaires lors de chaque période et en moyenne par site. Le naphtalène est présent sur les prélèvements d'hiver, où il est de plus le composé majoritaire, sauf sur le site de Sallanches qui présente un comportement différent.

	Chamonix	Magland	Passy	Sallanches
Janvier	Naphtalène	Naphtalène	Naphtalène	Phénantrène
Février- Mars	*Donnée manquante*	Naphtalène	Naphtalène	Phénantrène
Avril-Mai	Pyrène	*Donnée manquante*	Phénantrène	Phénantrène
Juin -Mi-juillet	Phénantrène	Pyrène	*Donnée manquante*	Phénantrène
Mi-juillet-Août	Pyrène	Pyrène	Pyrène	Phénantrène
Septembre-Octobre	Fluoranthène	*Donnée manquante*	Phénantrène	Pyrène
Moyenne	Pyrène	Naphtalène	Naphtalène	Phénantrène

Tableau 5 Récapitulatif des composés majoritaires par site et par prélèvement

Les Figures 16 à 19 présentent les profils moyens par site. Etant donné la variabilité temporelle observée et les prélèvements manquants, ces profils ne sont pas strictement comparables.

Les profils de Magland et Passy sont les plus proches. Le profil de Sallanches se différencie surtout par les faibles parts de naphtalène et acénaphtène, possiblement en lien avec la durée plus longue du 1er prélèvement couvrant les périodes 1 et 2. Le profil de Chamonix se distingue par une forte proportion de pyrène et une faible contribution des composés lourds. Rappelons toutefois que le prélèvement n°2 de février-mars est manquant à cause d'une fissure de la jauge due au gel.

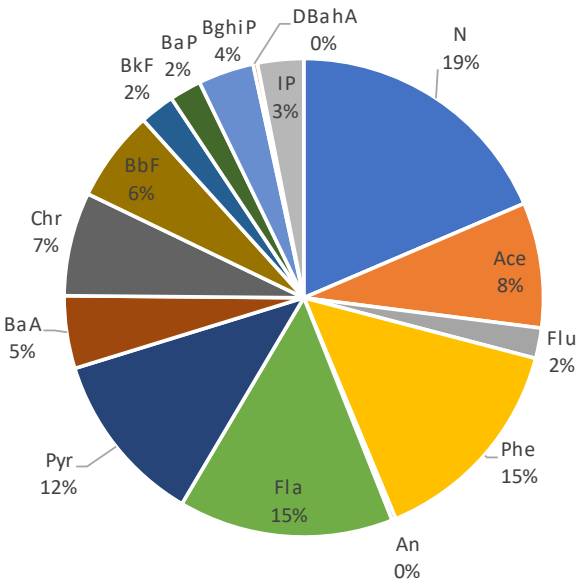


Figure 16 Profil moyen Passy

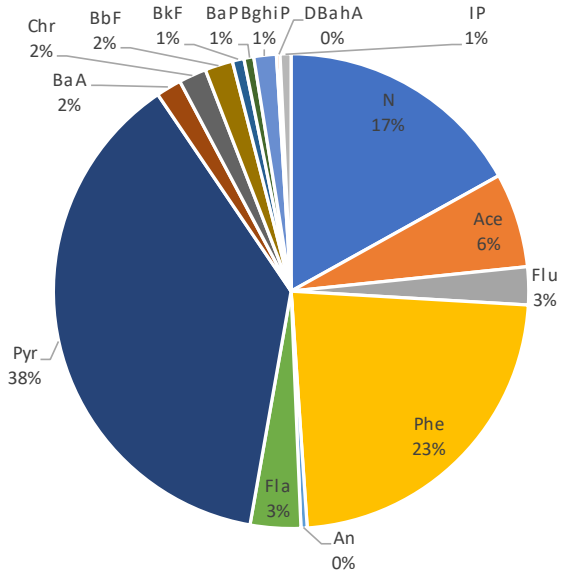


Figure 17 Profil moyen Chamonix

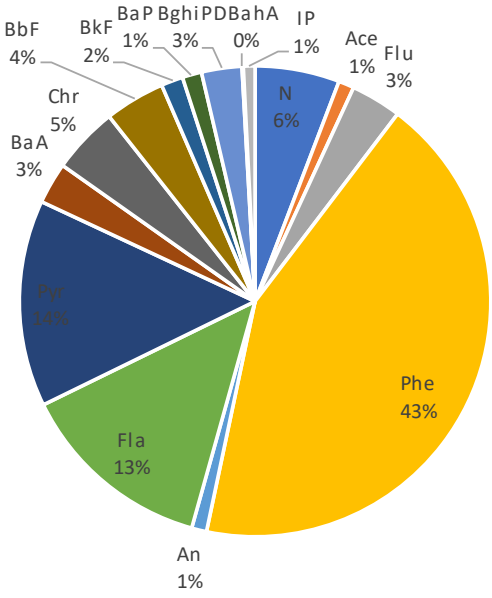


Figure 18 Profil moyen Sallanches

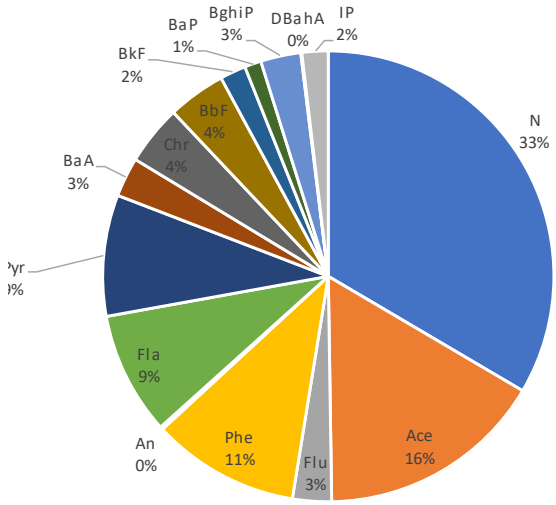


Figure 19 Profil moyen Magland

3.4 Comparaison avec les mesures de HAP dans l'air

Comme vu dans le paragraphe précédent, les composés retrouvés majoritairement dans les retombées ne sont pas les composés principalement présents en phase particulaire et mesurés dans l'air.

Parmi les composés particulaires quantifiées dans les retombées, le graphique ci-dessous s'intéresse au benzo(a)pyrène, le seul HAP réglementé dans l'air. Les retombées atmosphériques de B(a)P sont plus fortes sur les périodes hivernales. Sur la période de janvier, les retombées de benzo(a)pyrène sont nettement plus élevées à Passy que sur les autres sites de mesures.

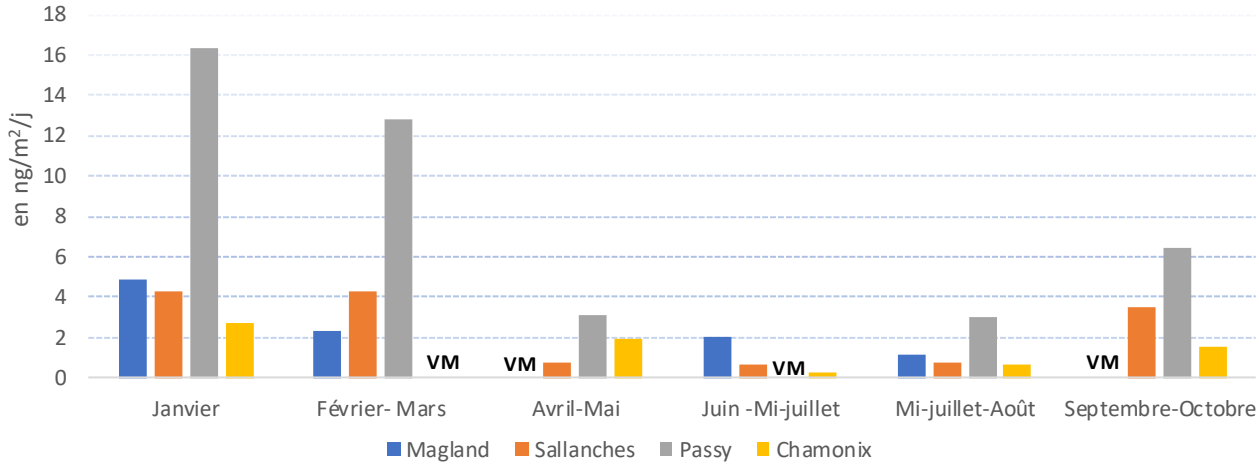


Figure 20 Retombées atmosphériques de B(a)P (VM = valeur manquante)

Sur la station de Passy, les mesures de benzo(a)pyrène peuvent être mises en relation avec les valeurs du composé mesuré en continu dans l'air, par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, dans le cadre de l'observatoire permanent (cf. Figure 21). L'évolution semble similaire.

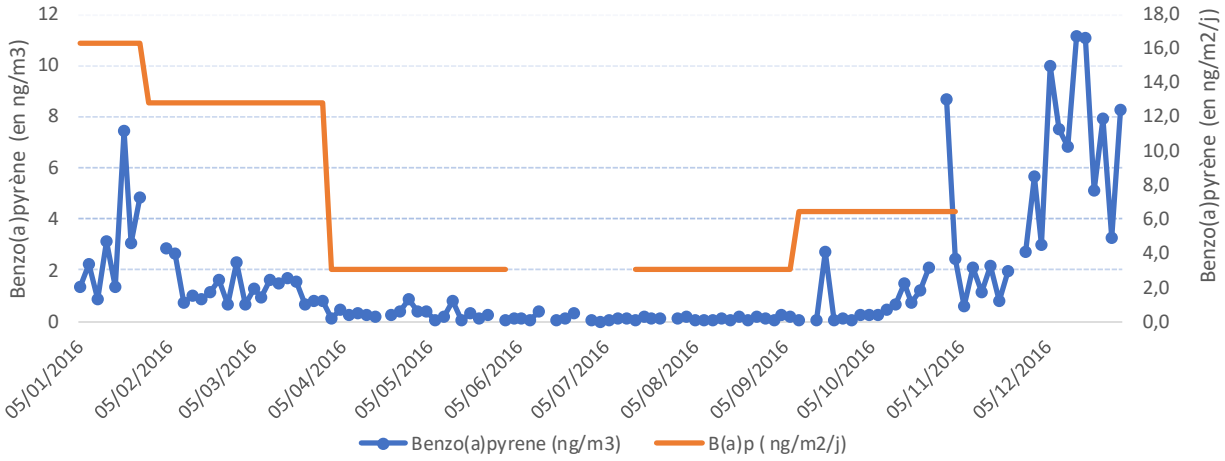


Figure 21 Comparaison des mesures de benzo(a)pyrène dans l'air avec les retombées atmosphériques à Passy

Les résultats pourront être comparés également aux mesures réalisées dans la rivière, non disponibles dans leur intégralité au moment de la rédaction. Les premiers résultats dans la phase dissoute de la rivière (février 2016) montrent que les composés les plus présents sont ceux à faible poids moléculaire : phénantrène, fluoranthène, acénaphtène. Les concentrations mesurées à Passy sont supérieures à celles mesurées en aval (Masset, 2016).

4. Conclusions et perspectives

Les mesures de HAP dans les retombées atmosphériques réalisées sur quatre sites de la vallée de l'Arve ont permis de recueillir des premiers enseignements :

- → Les retombées moyennes observées par an sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature.
- → Les composés majoritaires retrouvés dans les retombées atmosphériques sont les composés les plus légers, **présents majoritairement en phase gazeuse dans l'air** : naphtalène, phénantrène, pyrène, fluoranthène, fluorène.
- → Les dépôts atmosphériques présentent une grande variabilité temporelle et spatiale dans la vallée de l'Arve.
- → Le site de Passy présente les valeurs maximales de dépôts atmosphériques, notamment au mois de janvier. Le site de Magland présente un comportement similaire, en termes de variations temporelles et de contribution des différents composés, avec des valeurs moindres.
- → La comparaison avec les mesures de benzo(a)pyrène dans l'air à Passy montre une bonne cohérence de l'évolution temporelle.

La compréhension et la quantification des processus de transfert des HAP entre le milieu atmosphérique et le milieu aqueux est complexe. L'expérimentation menée ici a pour vocation d'apporter une petite pierre à l'édifice, à travers une quantification des flux de dépôts sur quelques points de mesure.

Cependant, afin de poursuivre dans l'amélioration des connaissances et in fine approcher un bilan de flux de HAP entre l'atmosphère et les milieux aqueux de la vallée afin d'évaluer l'impact d'une baisse des émissions de HAP dans l'air sur les concentrations aqueuses, les mesures de retombées atmosphériques doivent être comparées avec les mesures réalisées par le LCME dans la rivière, en s'appuyant sur les travaux de thèse de J.

Marçais. Cependant, à la date de rédaction du présent rapport, ces données ne sont pas encore disponibles auprès du LCME.

Une fois ces analyses conduites, il pourra être juger de la pertinence de poursuivre les travaux dans cette voie pour Atmo Auvergne-Rhône-Alpes. Il a été évoqué avec le LCME de s'appuyer sur un appel à projet ANR, il conviendra de s'interroger de cet intérêt une fois les conclusions connues.

Bibliographie

Bourcereau L. Accumulation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments de la rivière Doubs. Conseil Général du Doubs – Université Franche-Comté

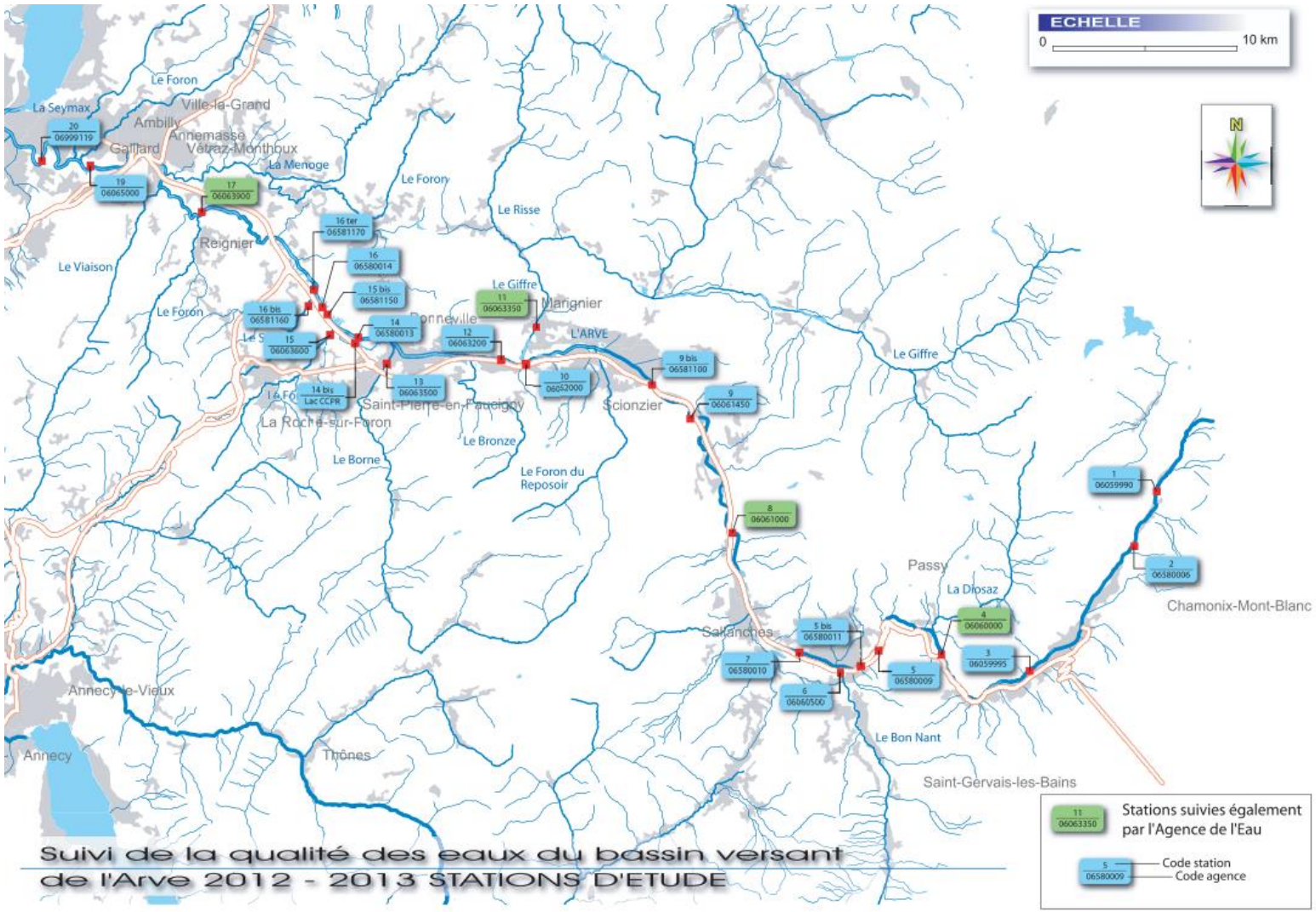
Gateuille L. (2013) Rémanence et transferts des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin amont de la Seine. Thèse présentée à l'université Pierre et Marie Curie

Marçais J. (2017) Transferts des polluants organiques persistants aux milieux aquatiques de montagne. Thèse présentée à l'université Grenoble Alpes

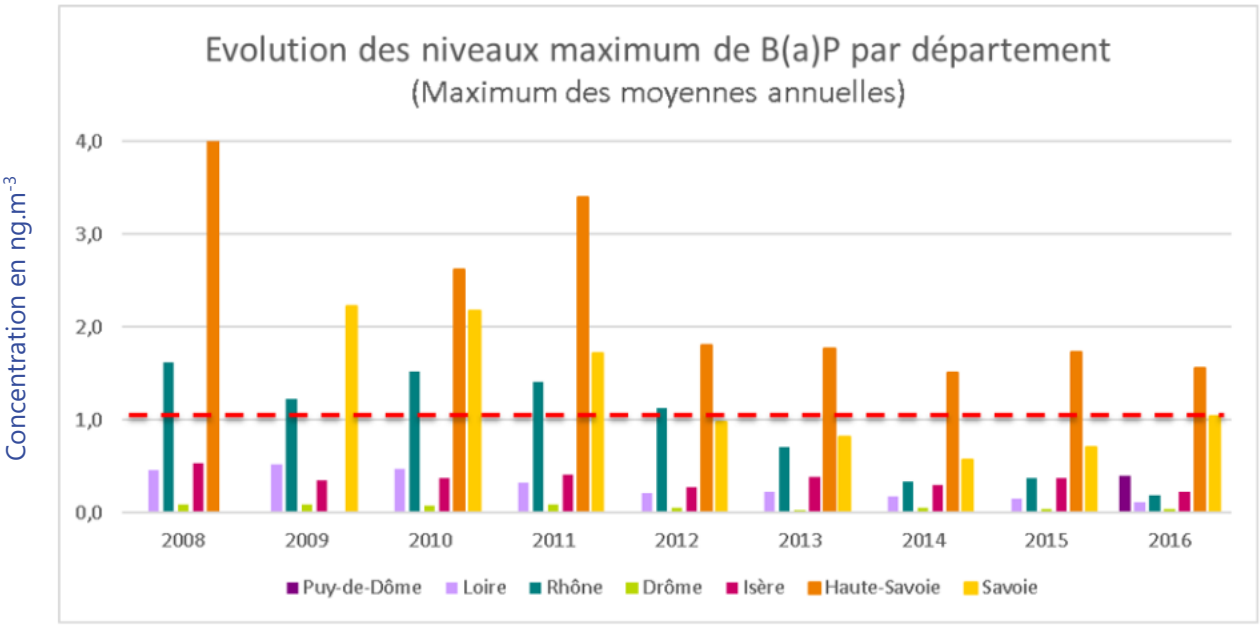
Masset T. (2016) Apports atmosphériques de polluants organiques persistants aux milieux aquatiques de montagne- Mémoire pour l'obtention d'un master professionnel – Université Grenoble Alpes

Sage Environnement/SM3A (2013) - Suivi de la qualité de l'Arve (années 2012-2013) mai 2013

ANNEXE 1
Suivi de la qualité des eaux de l'Arve – Stations d'étude



ANNEXE 2


Evolution des niveaux maximum de B(a)P par département
(Maximum des moyennes annuelles)
Concentration en ng.m-3
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
Puy-de-Dôme
Loire
Rhône
Drôme
Isère
Haute-Savoie
Savoie