

# Mesure des composés organiques volatils en vallée de l'Arve

Mesures réalisées en 2019



Diffusion : Novembre 2020

Siège social :  
3, allée des Sorbiers  
69500 BRON  
Tel. 09 72 26 48 90  
[contact@atmo-aura.fr](mailto:contact@atmo-aura.fr)

# Conditions de diffusion

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 le site [www.atmo-auvergnerhonealpes.fr](http://www.atmo-auvergnerhonealpes.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 (2020)  
**Mesure des Composés Organiques Volatils 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](mailto:contact@atmo-aura.fr)
- par téléphone : 09 72 26 48 90

# Financement

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



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

Cette étude fait suite à un travail réalisé en 2012. Il était alors question d'obtenir un premier état des lieux des concentrations en Composés Organiques Volatils (COV) dans la vallée de l'Arve en lien avec l'industrie du décolletage fortement implantée sur ce territoire. En effet, le secteur du décolletage, notamment par l'utilisation de solvants et de fluides de coupe, est identifié comme un important émetteur de COV. Le caractère cancérigène et irritant de nombreux Composés Organiques Volatils fait consensus depuis plusieurs années et ils ont également un rôle dans la formation de polluants secondaires dans la basse atmosphère. Les résultats de 2012 mettaient en évidence une réelle problématique concernant les COV dans la vallée de l'Arve avec des concentrations de composés chlorés (tétrachloroéthylène et trichloroéthylène) parmi les plus élevées en Rhône-Alpes. Sept ans plus tard et suite à des changements de pratiques opérés par les entreprises, il convenait d'établir une nouvelle évaluation des concentrations en COV sur ce même territoire.

Des mesures de composés organiques volatils ont ainsi été réalisées sur le secteur de la vallée de l'Arve en hiver et en été 2019 à l'aide de deux méthodes de prélèvements : par canisters sur deux sites de référence (Cluses et Passy) et par tubes passifs sur 23 autres sites répartis dans la vallée. Les analyses de tous les échantillons ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

**Les mesures réalisées sur les 23 sites d'étude montrent des niveaux relativement bas**, les moyennes ne dépassant pas les  $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour l'ensemble des composés mesurés. Le toluène, le tétrachloroéthylène, le m-p xylène et le benzène présentent néanmoins des concentrations globalement plus élevées que les autres.

Sur les deux sites de référence, les profils des concentrations diffèrent : le site de Cluses est marqué par des niveaux en tétrachloroéthylène plus élevés alors que le site de Passy est davantage caractérisé par la présence d'hydrocarbures. Ces profils montrent que les deux secteurs ne sont pas influencés par les mêmes sources, le premier site étant au milieu d'une zone industrielle quand le second se trouve dans une zone résidentielle.

Concernant le benzène, seul composé possédant une valeur réglementaire, les résultats montrent des niveaux inférieurs à cette valeur pour tous les sites investigués.

Pour le tétrachloroéthylène, les niveaux mesurés sont légèrement supérieurs à ceux des sites de typologie urbaine ailleurs en région, attestant de sa présence toujours prononcée sur le territoire. En revanche, ils sont largement inférieurs à ceux mesurés sur des sites influencés par l'industrie.

Concernant les autres composés, les concentrations mesurées sont dans les mêmes gammes que sur d'autres sites du territoire.

**En comparant les moyennes annuelles calculées en 2012 et en 2019, on observe une baisse généralisée pour les composés et les sites communs aux deux études, cette baisse étant davantage marquée pour les composés chlorés que pour les autres familles.** L'analyse spatiale des mesures révèle également un changement par rapport à l'étude 2012. Le secteur de Marnaz/Scionzier, alors point noir de l'étude, ne se distingue pas des autres secteurs. En revanche, un site à Magland ainsi qu'un autre situé dans une zone industrielle au nord de Sallanches se démarquent par leurs niveaux plus élevés, attestant d'une influence particulière de la présence d'industrie sur les concentrations en COV mesurées.

**De manière générale, cette seconde étude présente des niveaux nettement inférieurs à l'étude de 2012, en lien avec la tendance régionale d'amélioration de la qualité de l'air sur les composés « classiques », comme le benzène. La baisse très nette et beaucoup plus prononcée des composés chlorés permet d'identifier un impact réel du changement de pratiques opéré dans l'industrie du décolletage sur le territoire de la vallée de l'Arve. Sans pouvoir distinguer l'impact de l'industrie du décolletage, la présence d'industries semble néanmoins toujours impacter les concentrations en COV chlorés en air ambiant.**



# Sommaire

<b>1. Contexte</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1. Les Composés Organiques Volatils</b> .....	<b>8</b>
1.1.1. Les émissions de COV dans la région et sur le territoire de la vallée de l'Arve .....	8
1.1.2. Réglementation et valeurs de recommandations .....	10
<b>1.2. Décolletage et émissions de COV</b> .....	<b>11</b>
1.2.1. Le décolletage dans la vallée de l'Arve .....	11
1.2.2. Les émissions de ce secteur.....	11
<b>1.3. Objectifs de l'étude 2019</b> .....	<b>15</b>
<b>1.4. Principaux résultats de l'étude de 2012</b> .....	<b>15</b>
<b>2. Matériel et méthode</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1. Choix des sites de mesures</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2. Principe de mesure</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3. Choix des composés analysés</b> .....	<b>20</b>
<b>3. Mesures et résultats</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1. Contexte météorologique</b> .....	<b>21</b>
3.1.1. Température, humidité relative et précipitations.....	21
3.1.2. Rose des vents.....	22
.....	23
<b>3.2. Etat des lieux des concentrations observées</b> .....	<b>24</b>
3.2.1. Analyse détaillée sur les sites de référence .....	24
3.2.2. Analyse des concentrations des 23 sites d'étude.....	28
<b>3.3. Que peut-on dire sur l'exposition de la population : variation spatiale et niveaux atteints ?</b> .....	<b>30</b>
3.3.1. Variation spatiale sur les sites d'étude .....	30
3.3.2. Comparaison avec les valeurs réglementaires .....	33
3.3.3. Comparaison avec les études antérieures en Auvergne-Rhône-Alpes.....	34
<b>3.4. Quelle évolution par rapport à l'étude de 2012 ?</b> .....	<b>38</b>
<b>Conclusions</b> .....	<b>42</b>



# Annexes

<b>Annexe 1 : Description des sites de mesures</b> .....	<b>44</b>
<b>Annexe 2 : Carte des sites de mesure avec leur influence</b> .....	<b>48</b>
<b>Annexe 3 : Liste des composés analysables par tube passif (laboratoire Radiello) ..</b>	<b>49</b>
<b>Annexe 4 : Liste des composés analysables par canister chez Atmo-Aura.....</b>	<b>51</b>
<b>Annexe 5 : Données sur les sites de références</b> .....	<b>52</b>
<b>A. Données sur le site de référence de Cluses</b> .....	<b>53</b>
<b>B. Données sur le site de référence de Passy</b> .....	<b>54</b>
<b>Annexe 6 : Données sur les sites d'étude en hiver</b> .....	<b>54</b>

# Illustrations

Figure 1: Répartition des émissions anthropiques 2016 de COVNM (global PCAET 8 classes) ..... 16

Figure 2: Répartition des émissions anthropiques 2016 de benzène (global PCAET 8 classes)..... 16

Figure 3: Présentation des différentes étapes du processus de fabrication de pièces métalliques par décolletage.....

Figure 4: Répartition des concentrations moyennes de tétrachloroéthylène dans la vallée de l'Arve en 2012.....

Figure 5: Comparaison des résultats de 2012 aux profils de type « proximité industrielle ».....

Figure 6: Répartition des différents points de mesure de l'étude..... 18

Figure 7: Illustration d'un tube à diffusion passive ..... 19

Figure 8: Illustration d'un préleveur canister..... 19

Figure 9: Variations des paramètres météorologiques sur les deux campagnes de mesures..... 22

Figure 10: Moyenne des températures sur les différentes campagnes des deux études..... 22

Figure 11: Roses des vents sur divers points de mesures de la vallée de l'Arve au cours des deux périodes investiguées..... 23

Figure 12: Evolution temporelle de la somme des concentrations sur le site de référence de Cluses (site 17)..... 24

Figure 13: Evolution temporelle de la somme des concentrations sur le site de référence de Passy (site 25)..... 24

Figure 14: clé de lecture des « boîtes à moustache » ..... 25

Figure 15: Répartition des concentrations mesurées (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )sur le site de référence de Cluses (site 17 ..... 26

Figure 16: Répartition des concentrations mesurées sur le site de référence de Passy (site 25) ..... 27

Figure 17 : Moyennes par campagne pour tous les composés suivis mesurés sur les sites d'études .. 30

Figure 18: Boîtes à moustache par composés sur les sites d'études ..... 28

Figure 19: Boîtes à moustache par composés et par campagne sur les sites d'étude ..... 28

Figure 20 : Cartographie des concentrations annuelles de tétrachloroéthylène sur les sites d'étude (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  ) ..... 30

Figure 21 : Cartographie des concentrations totales en COV sur les sites d'étude (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )..... 31

Figure 22 : Concentration moyenne annuelle selon l'influence des sites ..... 32

Figure 23: Concentrations annuelles en benzène sur tous les points de mesure..... 34

Figure 24: Comparaison des concentrations sur les sites d'étude avec celles mesurées par tubes sur des sites de type « fond urbain » ailleurs en région AuRA ..... 35

Figure 25: Comparaison des concentrations sur les sites d'étude avec celles mesurées par tubes sur des sites de type « proximité industrielle » ailleurs en région AuRA ..... 35

<b>Figure 26: Comparaison des concentrations sur les sites de référence (Cluses et Passy) avec celles mesurées par canisters sur des sites de type « fond urbain » ailleurs en région AuRA .....</b>	<b>35</b>
<b>Figure 27 : Comparaison des concentrations sur les sites de référence (Cluses et Passy) avec celles mesurées par canisters sur des sites de type « proximité industrielle » ailleurs en région AuRA</b>	
<b>Figure 28: Facteur de réduction ou d'augmentation des concentrations entre 2012 et 2019 .....</b>	<b>38</b>
<b>Figure 29: Comparaison de la concentration moyenne annuelle estimée en 2012 et en 2019 sur les sites communs .....</b>	<b>39</b>
<b>Figure 30: Comparaison site par site des concentrations de benzène(à gauche) et toluène (à droite) en 2012 et 2019.....</b>	
<b>Figure 31: Comparaison site par site des concentrations de m-p xylène (à gauche) et o-xylène (à droite) en 2012 et 2019.....</b>	
<b>Figure 32: Comparaison site par site des concentrations de n-hexane en 2012 et 2019</b>	
<b>Figure 33: Comparaison site par site des concentrations de tétrachloroéthylène (à gauche) et trichloréthylène (à droite) en 2012 et 2019.....</b>	
<b>Figure 34: Ratio benzène / tétrachloroéthylène .....</b>	<b>41</b>

# 1. Contexte

## 1.1. Les Composés Organiques Volatils

Les Composés Organiques Volatils, ou COV, sont des composés organiques pouvant se retrouver facilement dans l'atmosphère. Ils constituent une grande famille de molécules variées avec comme caractéristique commune de posséder un point d'ébullition particulièrement bas qui leur confère une capacité d'évaporation et de sublimation très élevée. A travers la directive du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de COV, la législation française définit comme COV « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 KPa ou plus à une température de 293,15 K, ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Ils peuvent ainsi se retrouver sur des zones plus ou moins éloignées de leur lieu d'émission et entraîner des impacts directs ou indirects sur la santé humaine et sur les écosystèmes. En effet, le caractère cancérigène et irritant de nombre d'entre eux fait consensus depuis plusieurs années et ce malgré la complexité à évaluer la toxicité de chacun des composés individuellement. A ces effets directs sur l'organisme viennent s'ajouter des impacts indirects en lien avec leur rôle dans la formation de polluants secondaires dans la basse atmosphère. Leur capacité de photooxydation en présence d'oxydes d'azote (NOx), les classe notamment parmi les précurseurs de l'ozone troposphérique. Ils sont également considérés comme des gaz à effet de serre.

A l'échelle de la planète, les COV sont émis à 10% par les activités anthropiques et à 90% par des processus biotiques, principalement l'activité biologique des plantes ou certaines réactions de fermentation, qui produisent essentiellement du méthane et ses sous-produits. Il convient ainsi de différencier le méthane des autres COV non méthaniques (COVNM), du fait de sa présence naturelle dans l'atmosphère, de son innocuité et de sa faible réactivité photochimique (bien qu'il ait une part de responsabilité dans le réchauffement climatique). Dans ce rapport, nous ne parlerons que des COVNM que nous nommerons COV pour plus de simplicité.

### 3.1.1 Les émissions de COV dans la région et sur le territoire de la vallée de l'Arve

En ce qui concerne les émissions anthropiques de COV, les sources sont multiples et variées. En effet, les COV peuvent être issus de phénomènes de combustion, de l'évaporation de solvants, de procédés de raffinage, ou émis lors de processus propres à l'industrie agro-alimentaire Certains procédés industriels impliquant l'utilisation de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc, produits d'entretien, parfums et cosmétiques, etc.), peuvent constituer une source significative de COV. Ces émissions sont recensées dans un inventaire spatialisé (on parle de cadastre) qui repose sur la collecte de données auprès de nombreux organismes et sur une méthodologie nationale. Actualisé chaque année, cet inventaire a bien évidemment ses limites, inhérentes notamment à la qualité des données recueillies et aux incertitudes des facteurs d'émission issues de la bibliographie.

Concernant l'industrie manufacturière spécifiquement, les émissions sont notamment issues des bases de données ministérielles, BDREP en particulier, qui recensent les déclarations d'émissions ou de consommations individuelles des Grandes Sources Ponctuelles (GSP) faites par les industriels eux-mêmes sur le mode de l'auto-déclaration, puis vérifiées par les services de contrôle des ICPE (DREAL). Atmo Auvergne-Rhône-Alpes ne dispose pas d'autres données, ni de véritables moyens ou de pouvoir de contrôle pour vérifier la justesse de ces déclarations<sup>1</sup>.

---

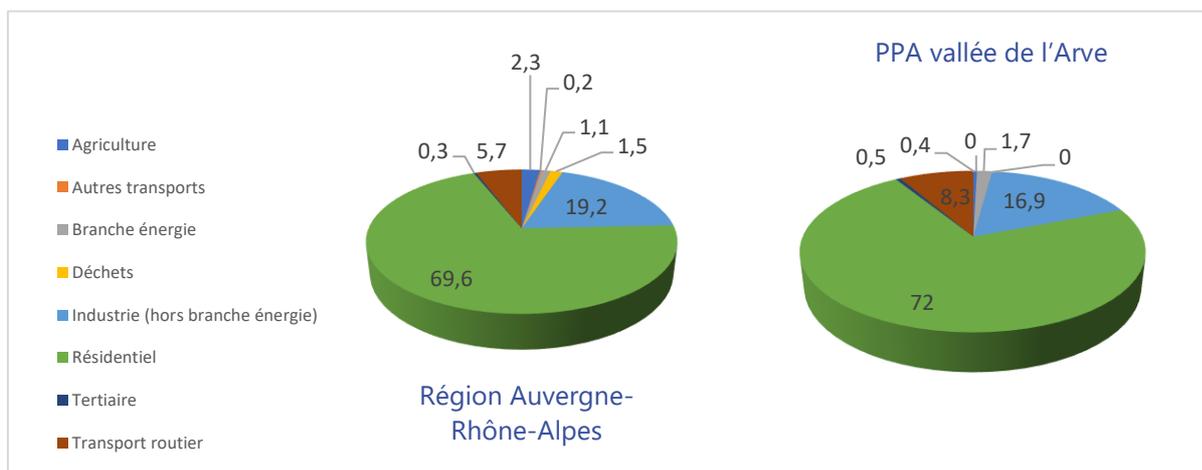
<sup>1</sup> Pour en savoir plus : Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (2017) Méthode d'élaboration de l'inventaire des émissions de polluants en Auvergne-Rhône-Alpes

Cependant, les plus petites installations, qu'elles soient industrielles ou tertiaires, ne sont pas prises en compte individuellement et les calculs peuvent être plus ou moins précis selon les facteurs et les données d'activités du territoire disponibles. Or, elles peuvent représenter une source non négligeable de COV dans l'air ambiant. Des études comme celle présentée dans ce rapport sont donc nécessaires pour mieux comprendre les émissions de COV sur des territoires spécifiques.

Selon les données du CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), les émissions anthropiques de COV en France ont connu une décroissance régulière entre 1988 et 2010 et ont tendance à se stabiliser depuis avec un tonnage en 2017 sur le territoire métropolitain de l'ordre de 616 kt. En 2017, avec 46% des émissions totales de COV c'est le secteur résidentiel/tertiaire qui est le principal émetteur suivi par le secteur de l'industrie manufacturière (36% des émissions totales) et le secteur des transports qui représente 11% des émissions totales.

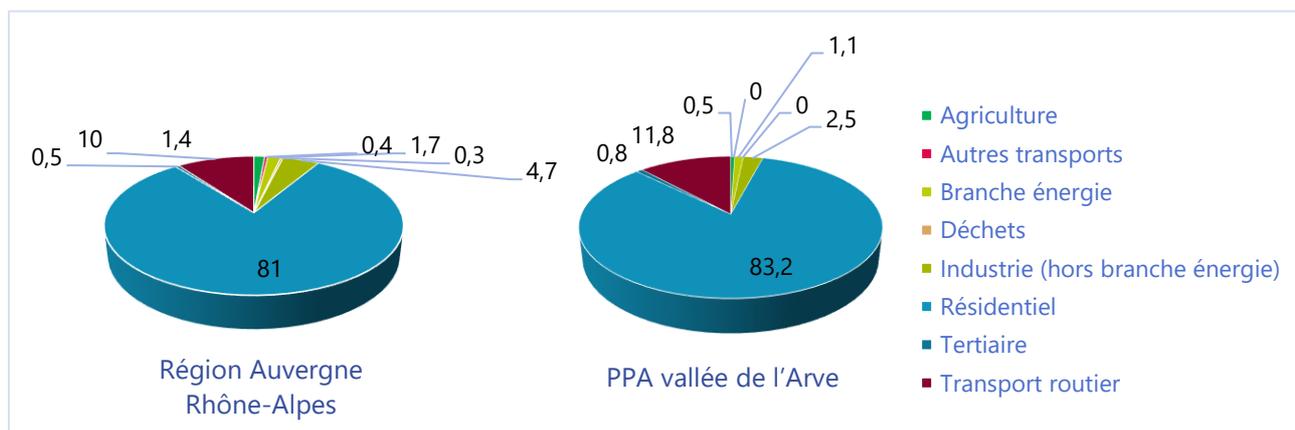
A l'échelle de la région Auvergne-Rhône-Alpes, la part du secteur résidentiel est plus importante avec une contribution de 69% aux émissions de COV pour l'année 2016. Le secteur de l'industrie arrive toujours en deuxième position (19,6%) suivi par les transports routiers (5,7%). Sur le territoire plus spécifique de la vallée de l'Arve, la contribution des différents secteurs d'activité reste relativement la même que sur l'ensemble de la région avec une contribution légèrement supérieure du secteur résidentiel et du transport routier (figure 1).

Figure 1 : Répartition des émissions anthropiques 2016 de COVNM (global PCAET 8 classes)



Concernant le détail des composés, seul le benzène est recensé de manière individuelle dans les inventaires d'émissions. A l'échelle du territoire du PPA de l'Arve comme de celui de la région, le secteur résidentiel est de loin le premier émetteur de benzène avec plus de 80% des émissions. Pour ce composé particulier, c'est cependant le transport routier qui arrive en deuxième position avec environ 10% des émissions. Le secteur de l'industrie représente une part plus faible sur les deux territoires selon l'inventaire de 2016.

Figure 2: Emissions anthropiques 2016 de benzène (global PCAET 8 classes)



## 3.1.2 Réglementation et valeurs de recommandations

Parmi tous les COV, seul le benzène possède une valeur limite annuelle à respecter en air ambiant. Celle-ci est fixée à  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ , l'objectif de qualité étant lui, d'une valeur de  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Pour les autres composés, divers textes réglementaires européens et nationaux fixent le cadre des émissions de composés organiques volatils dans un objectif de réduction, sans toutefois donner de valeur d'exposition environnementale.

Au niveau international, deux protocoles concernent tout particulièrement les émissions de COV anthropiques :

- **le protocole de Genève (1991)** qui cible la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, et qui vise plus spécifiquement à lutter contre les émissions de plusieurs polluants atmosphériques - dont les COV, issus des produits à usage industriel et domestique, ainsi que les oxydants photochimiques secondaires qui en résultent.
- **le protocole de Göteborg (1999)** qui a pour objectif la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique. Il concerne plusieurs polluants responsables de l'acidification et de l'eutrophisation (dioxyde de soufre, oxydes d'azote, ammoniac), ainsi que les COV pour leur rôle dans la formation et l'accumulation de l'ozone dans l'atmosphère.

Une succession de directives et règlements composent la réglementation européenne en la matière.

- La directive 1996/61/CE, dite IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), harmonise les règles d'autorisation et de contrôle des installations industrielles à fort potentiel de pollution à l'échelle européenne et introduit notamment des notions essentielles pour la mise en œuvre de l'objectif de réduction :
  - o les valeurs limites d'émissions (VLE), qui distinguent les VLE canalisées, diffuses et totales
  - o la mise en œuvre d'un plan de gestion des solvants (PGS), véritable outil d'identification pour l'ensemble des flux de solvants entrants et sortants d'une installation ;
  - o la mise en place du schéma de maîtrise des émissions (SME), en alternative au respect des VLE. Il permet de travailler à partir de flux annuels d'émissions de COV, ce qui apporte de la souplesse aux entreprises dans les actions de réduction qui sont mises en œuvre sur les différentes sources d'émissions présentes sur un même site industriel.
- La directive n° 1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations qui a pour objet de prévenir ou de réduire les effets directs et indirects des émissions de COV dans l'environnement, principalement dans l'air, ainsi que les risques potentiels pour la santé publique, par des mesures et des procédures à mettre en œuvre dans certaines activités industrielles.
- La directive 2001/81/CE du 23 octobre 2001, dite NEC (National Emission Ceilings), fixe des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques, dont les COV (transposition au niveau européen du protocole de Göteborg). Cette directive est en cours de révision et un nouveau plafond COV devra être respecté par la France à l'horizon 2020, très probablement sur la base des conclusions issues de la révision du protocole de Göteborg 2025 (l'ancien plafond COV était de 1050 kt en 2010 et a été respecté).
- Les règlements REACH et CLP fixent le cadre pour le classement, la fabrication, l'étiquetage et la mise sur le marché européen des substances chimiques.

La réglementation nationale concerne les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Elle recoupe les notions fixées par la directive européenne relative à la réduction des émissions de COV due à l'utilisation de solvants organiques (VLE, PGS et SME). Ainsi, les exploitants d'ICPE ayant des installations produisant ou utilisant du trichloroéthylène en quantité supérieure à 10 tonnes par an doivent déclarer les émissions dans l'air, l'eau, les sols ou les déchets (Arrêté du 24 Décembre 2002 relatif à la déclaration annuelle des émissions polluantes des installations classées soumises à autorisation).

Le classement CMR, qui relève du code du travail, s'inscrit dans la prévention du risque d'exposition à des agents chimiques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). Il s'appuie sur la

classification réglementaire des agents chimiques dangereux qui permet notamment de définir les dangers et de les communiquer par le biais de l'étiquetage par le biais d'une définition en 3 catégories pour les effets CMR : 1A (effets avérés), 1B (effets présumés), 2 (effets suspectés).

L'arrêté 2564 du 21/06/2004 concernant les activités de nettoyage, dégraissage et décapage de surfaces par des procédés utilisant des solvants organohalogénés ou autres solvants organiques, classés à déclaration de la nomenclature ICPE.

## 1.1. Décolletage et émissions de COV

Le décolletage est un procédé d'usinage par enlèvement de matière, qui permet de réaliser des pièces tournées en partant de barres ou de fil métallique en torche. L'usinage de base est obtenu sur des machines automatiques ou semi-automatiques. La matière brute introduite dans la zone d'usinage est façonnée par une série d'outils coupants qui, selon leur nombre, leur forme et leur disposition, permettront d'obtenir des pièces plus ou moins complexes, de tailles diverses et de précisions variables.

### 3.1.3 Le décolletage dans la vallée de l'Arve

La vallée de l'Arve, qui correspond à la partie amont du lit de la rivière du même nom, est située dans le département de la Haute-Savoie. Elle s'étend sur plus de 100 km entre Vallorcine à l'extrémité est et la commune d'Arenthon à l'ouest en passant par les différents vallons constituant les pays du Mont-Blanc puis par les bassins clusien et bonnevillien.

Contrairement à la représentation collective qui l'identifie comme un environnement particulièrement préservé, ce territoire concentre une activité humaine très intense, avec une densité de population qui avoisine les 450 habitants au km<sup>2</sup>. En effet, avec le secteur résidentiel en plein développement, une concentration importante d'industries (pôle de compétitivité « Arve Industries ») ou de zones d'activité commerciales en fond de vallée, un trafic routier très dense dicté par le transit international et le passage vers l'Italie par le tunnel du Mont-Blanc et une attractivité touristique indéniable, le territoire de la vallée de l'Arve subit une pression anthropique importante. Les zones cultivées doivent également partager cet espace réduit.

Parmi les différents secteurs industriels présents, le décolletage représente environ 2,5% des emplois du tissu économique haut-savoyard. Aujourd'hui, le département concentre près de 2/3 des entreprises et des effectifs nationaux de la filière avec un point d'ancrage dans le périmètre de la Vallée de l'Arve – « La Technic-Vallée » entre Le Mont-Blanc et Genève avec :

- Plus de 800 PME-PMI de sous-traitance mécanique et près de 400 PME spécialisées dans le décolletage.
- Plus de 8000 salariés travaillant dans le décolletage.

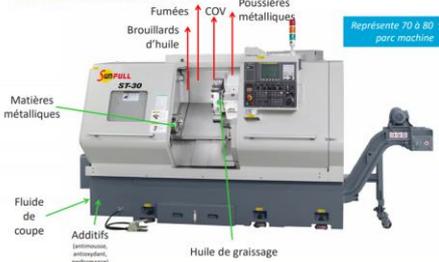
De nombreuses entreprises leaders dans leurs domaines ont implanté leur siège social dans la vallée tout comme le Centre technique des industries mécaniques et du décolletage (CETIM CTDEC) ou le Syndicat du décolletage (SNDEC).

### 3.1.4 Les émissions de ce secteur

L'ensemble des procédés mis en œuvre dans l'industrie du décolletage, depuis l'usinage initial jusqu'au lavage des pièces en passant par le traitement de surface et le polissage des matériaux, peut entraîner l'émission de polluants dans l'air. Plusieurs d'entre eux font appel à l'utilisation de produits chimiques qui sont susceptibles d'engendrer la formation de COV en particulier. L'acétone ainsi que les solvants chlorés (chlorure de méthylène, trichloréthylène, perchloroéthylène, tétrachlorométhane) sont fréquemment utilisés pour ces opérations de nettoyage. C'est notamment l'étape de nettoyage des pièces métalliques, devant être débarrassées de la graisse et des particules qui les recouvrent, qui peut être génératrice de COV. La figure suivante présente les principales étapes du processus de fabrication de pièces métalliques par décolletage ainsi que les produits utilisés et les polluants potentiellement générés.

Figure 3 : Présentation des différentes étapes du processus de fabrication de pièces métalliques par décolletage

### Enlèvement de matière



## 1. Enlèvement de matière

- **Fluide de coupe** → brouillard d'huile
- **Additifs** → pas directement
- **Matière métallique** → poussières métalliques
- **Eau** → vapeur d'eau
- **Huile de graissage** → brouillards d'huile

### Fabrication additive



## 2. Fabrication additive

- **Poudre métallique** → poussières métalliques
- **Colle** → COV

## 3. Passivation

- **Acide nitrique, citrique ou chromique** → vapeur

## 4. Sablage

- **Poudre minérale** → poussière de silice

### Polissage



## 5. Polissage

- **Pâte à polir** → COV + fumées  
→ Microparticules  
→ Poussières métalliques

## 6. Tribonification

- **Support** → poussières
- **Additif aqueux** → vapeur d'eau

## 7. Lavage

- **Solvant** → COV



## 8. Affutage

- **Produit d'affutage** → COV

## 9. Lavage avant contrôle

Solvant → COV

## 10. Centrifugation

Fluide de coupe → brouillard d'huile

Parmi tous les produits chimiques utilisés au cours du procédé d'usinage des pièces métalliques, **les fluides de coupe ainsi que les solvants, dans une plus large mesure, sont les principaux émetteurs potentiels de COV.**

## Les fluides de coupe

Un liquide de coupe, et plus généralement un fluide d'usinage, est un liquide refroidissant et lubrifiant conçu spécialement pour le travail et l'usinage des métaux. On fait appel à un fluide d'usinage pour :

- maintenir la pièce en cours d'usinage à une température stable
- maximiser la durée de vie de l'outil de coupe
- prévenir l'usure de la machine utilisée
- assurer aux opérateurs de bonnes conditions de travail

Il existe différents types de fluides d'usinage, parmi lesquels on retrouve les huiles, les émulsions, les aérosols, l'air et d'autres gaz. L'utilisation de ces fluides améliore le travail et les procédés d'usinage des matériaux métalliques.

Au cours de l'usinage, les fluides de coupe usagés se chargent en copeaux et limailles de métaux dont certains sont toxiques (nickel, chrome, cadmium, cobalt, ...), en produits néoformés (HAP, aldéhydes dont acroléine...) et parfois même en contaminants biologiques (moisissures, bactéries, etc.). Ces différents polluants voient leur concentration augmenter du fait de l'évaporation survenant lors de l'utilisation des fluides aqueux. Les fluides de coupe émettent ainsi des aérosols ainsi que des gaz viciés, conjointement appelés brouillards d'huile, dont l'inhalation peut être à l'origine de diverses affections respiratoires. Par ailleurs, le contact cutané avec ces mêmes fluides est susceptible de provoquer des dermatites ou des lésions eczématiformes.

## Les solvants

Dans le langage courant, le terme solvant peut désigner une multitude de substances qui présentent des caractéristiques particulières. Généralement liquides et volatils à température ambiante, ils possèdent la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres produits sans modifier ou altérer chimiquement la substance dissoute, ce qui explique leur utilisation dans de nombreux secteurs d'activité très variés (industrie du plastique, peinture, imprimerie, mécanique, agroalimentaires, parfumerie...). En fonction de leurs propriétés particulières, les solvants peuvent ainsi être utilisés comme dégraissants, diluants, détachants ou dissolvants.

Il existe deux grandes familles de solvants : les solutions aqueuses et les solvants organiques. Les solutions aqueuses (également appelées lessives, préparations détergents ou produits lessiviels aqueux), bien que contenant une grande proportion d'eau, peuvent présenter des risques pour la santé des travailleurs du fait de la présence d'additifs divers servant à améliorer les propriétés de la solution (tensio-actifs, stabilisateurs de pH, agents anti-corrosion, stabilisateurs...). Ces solutions aqueuses, qui restent les plus utilisées, n'ont cependant pas la capacité de dissoudre les graisses. En milieu industriel, on trouve donc ainsi des solvants organiques, substances constituées essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène que l'on peut classer en différentes familles :

- Les solvants oxygénés
  - o Alcools (méthanol, éthanol...)
  - o Cétones (acétone, méthyléthylcétone...)
  - o Ethers de glycol (série propylénique et éthylénique...)
  - o Ethers (éthers éthyliques...)
  - o Esters (acétates, agrosolvants...)
- Les solvants hydrocarbonés
  - o Hydrocarbures aromatiques (benzène, xylènes, toluène...). A noter que le benzène, de par sa dangerosité vis-à-vis des organismes vivants, n'est plus utilisé comme solvant mais peut encore se retrouver en tant qu'impureté dans d'autres hydrocarbures.
  - o Solvants pétroliers (essences spéciales, white-spirit...)

- Les solvants halogénés
  - o Hydrocarbures halogénés (perchloroéthylène, dichlorométhane, trichloroéthylène...)
- Les autres types de solvants
  - o Solvants particuliers (amines, amides, terpènes...)

En décolletage, ce sont **historiquement les solvants chlorés, notamment le trichloroéthylène et le perchloroéthylène, qui ont été largement utilisés depuis les années 1950**. Cette pratique largement répandue a d'ailleurs pu être identifiée dans les résultats de l'étude de 2012 avec des concentrations parmi les plus élevées mesurées pour ces deux composés.

Bien que connus depuis plus longtemps, la prise de conscience de la dangerosité de l'utilisation de ces solvants par le monde industriel, aussi bien pour les travailleurs que pour la population locale, a réellement eu lieu à partir de l'année 2013 avec notamment l'entrée en vigueur de l'arrêté du 5 décembre 2012. Celui-ci fixe des conditions strictes d'utilisation de solvants et d'émissions des substances classées CMR pour les installations classées pour l'environnement (ICPE). Les plus grosses industries du décolletage se sont donc vu imposer la substitution de perchloroéthylène et de trichloroéthylène, accompagnée par un renouvellement de leur parc machine. Pour les plus petites installations, ce sont les syndicats, centres techniques, assurances maladies, qui ont encouragé les changements de pratiques au travers de recommandations et d'un accompagnement des entreprises.

Des solutions de substitution, autres solvants ou procédés alternatifs, ont donc été mises en avant au cours de cette période de transition. Parmi ceux-là, on retrouve principalement les produits lessiviels, les solvants non-halogénés (alcools, cétones, coupes pétrolières...), mais également des substituts fluorés tels que les hydrofluoroéthers et hydrofluoroalcanes. Les solvants pétroliers de type A3, connus pour dissoudre très facilement certaines salissures particulièrement les huiles minérales et végétales, les émulsions, les résidus de rodage font également partie des solvants de substitution plébiscités par les décolleteurs. Composés essentiellement d'alcane (C6 – C12), ils présentent également l'avantage de ne pas contenir de COV chlorés. L'essor de ce type de solvant est néanmoins freiné par la complexité du travail associé (nécessité de travailler sous vide) ainsi que par le coût élevé des machines les utilisant. Dans les procédés alternatifs, des méthodes physiques telle que l'utilisation du CO2 supercritique ou biologiques comme les fontaines de biodégradation sont désormais prescrites.

Notons que la mise en œuvre de telles substitutions implique parfois toujours l'utilisation de solvants et ne garantit en aucun cas la disparition des émissions de COV par les entreprises de décolletage. Il convient donc désormais, plusieurs années après leur mise en œuvre, d'évaluer l'impact de ces changements de pratiques sur les niveaux de COV mesurés à proximité des infrastructures concernées.

C'est dans ce cadre d'évaluation de l'impact des changements dans les pratiques d'utilisation de solvants par les industriels du décolletage que cette étude est réalisée.

## 1.2. Objectifs de l'étude 2019

Cette étude fait suite à un premier travail réalisé en 2012 dont l'ambition principale était d'établir un état des lieux initial des concentrations en Composés Organiques Volatils dans l'air ambiant de la vallée de l'Arve, notamment en lien avec le secteur d'activité du décolletage fortement implanté sur ce territoire.

Les objectifs de l'étude réalisée cette année ont donc été définis par rapport aux résultats préliminaires obtenus alors et nous permettent d'aller plus loin dans la caractérisation des concentrations de COV en lien avec les émissions de ce secteur d'activité. Dans un premier temps, l'action visait donc à établir un nouvel état des lieux sept ans après dans un cadre réglementaire en milieu industriel ayant évolué de façon significative. Un autre volet concernant l'exposition de la population au regard de ces polluants a également été ajouté par rapport à l'étude de 2012. Le travail réalisé cette année a donc pour but de répondre aux trois objectifs définis ci-dessous :

- Evaluer l'impact des changements opérés ces dernières années dans le secteur industriel du décolletage (évolutions réglementaires, nouvelles pratiques ou activités, ...) sur les concentrations de composés organiques volatils mesurés en air ambiant sur le territoire de la vallée de l'Arve
- Evaluer l'exposition de la population du territoire : niveaux atteints, secteurs les plus touchés, comparaison par rapport à d'autres territoires, comparaison aux normes ou recommandations sanitaires
- Etablir un nouvel état des lieux et un comparatif par rapport aux résultats de 2012 afin d'appréhender l'efficacité potentielle d'actions territoriales telles que le Fonds Air Industrie.

## 1.4. Principaux résultats de l'étude de 2012

L'étude de 2012 avait pour objectif d'établir un premier état des lieux concernant les COV sur les territoires de la vallée de l'Arve et d'Oyonnax. En effet, bien qu'aucune grande source ponctuelle de COV ne soit recensée sur ces zones, le tissu économique de ces vallées implique la présence de multiples sources plus petites pouvant générer des émissions importantes de ces composés et des niveaux élevés en air ambiant.

Comme pour l'étude actuelle, une liste de composés investigués avait alors dû être définie, l'enjeu du potentiel de formation d'ozone étant un des points clés du travail. Les 10 COV suivants avaient été choisis pour les critères présentés ci-dessous :

- Ceux cités dans la directive européenne (Directive 2008/50/CE, 2008) concernant les COV précurseurs de l'ozone : **n-hexane, n-heptane, n-octane, m-p xylène, o-xylène.**
- Les COV chlorés (**tétrachlorométhane, trichloroéthylène et tétrachloréthylène**) en raison de leur utilisation dans ce type d'industrie et de leur toxicité.
- Le **toluène** en raison de sa nocivité et de son écotoxicité
- Le **benzène** en raison de son caractère cancérigène et de sa présence dans les réglementations

La méthodologie d'analyse de l'étude actuelle reprend (et augmente légèrement) celle définie à l'époque : **un site de référence** avec des prélèvements par canister et **des sites d'études**, au nombre de 20 à l'époque, répartis sur l'ensemble du territoire et équipés de tubes à diffusion passive.

La comparaison des résultats avec d'autres sites de la région montrait que les concentrations en composés chlorés étaient plus élevées sur certains des sites de l'étude que sur des sites type « proximité industrielle ».

En ce qui concerne la production d’ozone estival, les seuls composés possédant un PCOP<sup>2</sup> élevé et qui ont été relevés à des concentrations significatives dans l’Arve sont le toluène et les xylènes. Les composés chlorés présents à de fortes concentrations ont des PCOP très faibles.

Figure 4 : Répartition des concentrations moyennes de tétrachloroéthylène dans la vallée de l’Arve en 2012

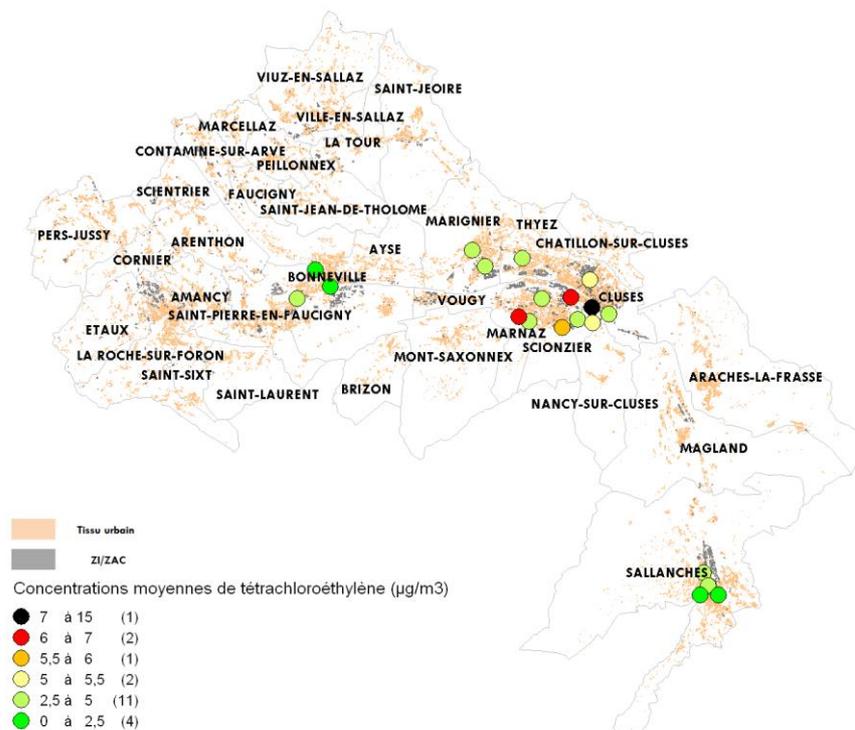
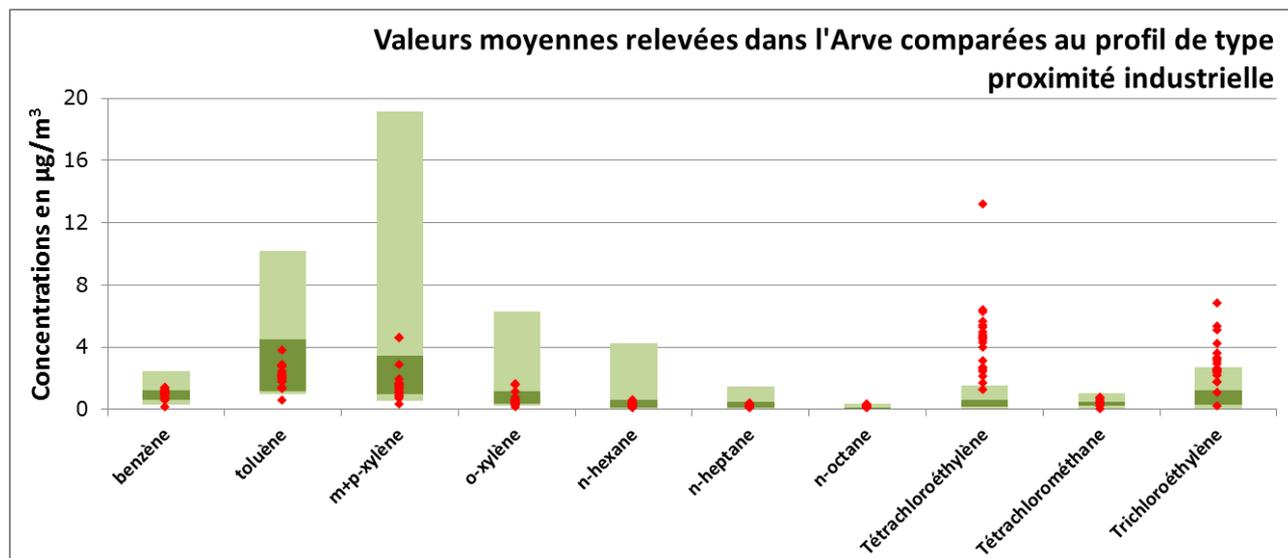


Figure 5: comparaison des résultats de 2012 aux profils de type « proximité industrielle »



<sup>2</sup> Le Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique d'un COV (PCOP) est un indice développé par la direction de la qualité de l'air au sein du Ministère britannique de l'Environnement par R.G. Derwent [DERWENT 1998]. Il utilise un modèle photochimique et prend comme référence l'éthylène qui est un composé très actif dans les processus photochimiques, son indice PCOP étant fixé à 100. Dans l'environnement, il est l'un des COV dont les concentrations commencent à être bien connues et sont parmi les plus fortes.

De manière générale, **l'étude de 2012 avait mis en évidence une réelle problématique concernant les COV dans la vallée de l'Arve avec des concentrations de composés chlorés (tétrachloroéthylène et trichloroéthylène) parmi les plus élevées en Rhône-Alpes**, constat d'autant plus important qu'il se situe dans le contexte d'un Plan de Protection de l'Atmosphère en vigueur. Les résultats illustrant un point noir sur le secteur de Cluses-Marnaz-Scionzier peuvent être expliqués par la présence d'un grand nombre d'entreprises du décolletage sur cette zone, les composés chlorés étant traceurs de cette industrie.

Les travaux menés en 2012 appelaient donc de futures études sur ces composés afin notamment de mieux en comprendre la répartition spatiale et temporelle sur le territoire de la vallée de l'Arve, il a été jugé nécessaire d'approfondir les connaissances par une nouvelle étude.

## 2. Matériel et méthode

Pour atteindre les objectifs présentés ci-dessus, diverses actions ont été mises en œuvre. Pour commencer, le périmètre de l'étude est identique à celui de l'étude précédente et correspond à une grande partie du territoire couvert par le Plan de Protection de l'Atmosphère de la vallée de l'Arve. Il s'étend de Passy à Bonneville et se divise en trois secteurs correspondant aux principales zones d'implantation des industries du décolletage : Bonneville, Cluses/Marnaz/Scionzier et Sallanches.

D'autre part, la quantification de certains des composés étudiés en 2012 a été réalisée selon une méthodologie d'analyse identique. D'autres polluants ont également été recherchés afin d'appréhender l'impact des nouvelles pratiques mises en place dans le secteur du décolletage. Enfin, deux périodes ont été investiguées, l'hiver et l'été, saisons respectivement les plus favorables à l'accumulation ou à l'évaporation des COV (deux phénomènes entraînant des effets contraires sur les concentrations).

D'une durée de 4 semaines chacune, soit 8 semaines au total, ces 2 campagnes de mesures nous permettent d'estimer des niveaux moyens annuels. Elles ont été réalisées aux dates suivantes :

- Campagne hivernale : 15/02/2019 au 15/03/2019
- Campagne estivale : 07/06/2019 au 05/07/2019.

### 2.1. Choix des sites de mesures

Le dispositif de mesure comprend deux types de site : des **sites de référence** sur lesquels sont installés des préleveurs canister (cf. ci-après) et **des sites d'étude** équipés de tubes à diffusion passive.

Les deux sites de référence sont situés au sein du Centre Technique du Décolletage (CTDEC) à Cluses, à proximité directe d'un environnement industriel, et le second à la station fixe de Passy correspondant à une typologie de « fond urbain ». Ces capteurs ont pour but de réaliser des mesures précises sur une large gamme de composés et d'en étudier la variation temporelle sur la période de prélèvement (4 semaines). Sur ces deux sites, des prélèvements journaliers ont été effectués tous les 3 jours, soit 10 prélèvements par campagne.

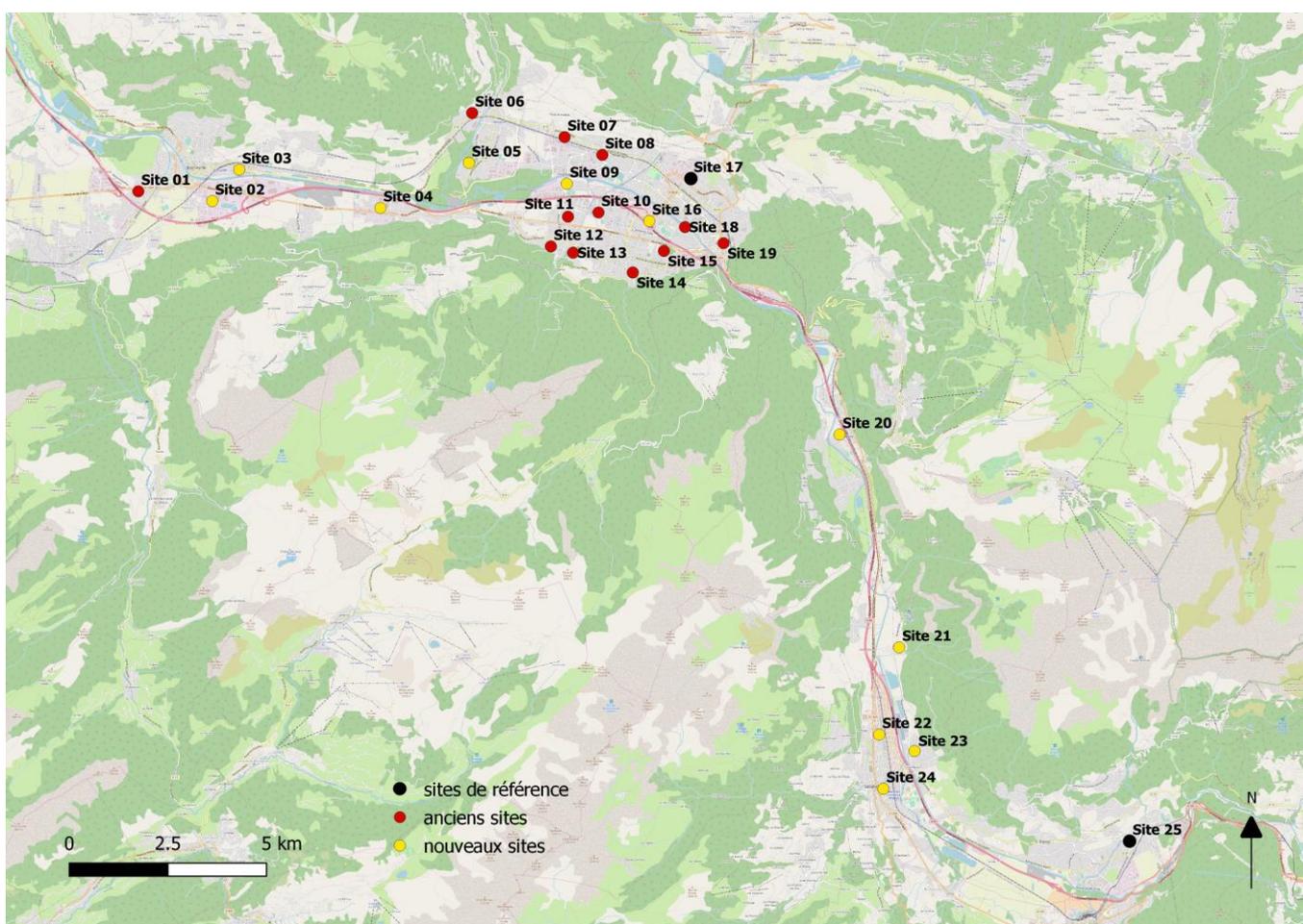
Afin d'évaluer la variation spatiale des concentrations dans la vallée de l'Arve, 23 sites équipés de tubes à diffusion complètent le dispositif (Figure 3). Les prélèvements sur ces sites ont duré 2 semaines, soit 2 prélèvements par site et par campagne.

Le choix de l'emplacement des sites de prélèvement vise à répondre aux objectifs de l'étude : évaluer l'impact de l'industrie du décolletage sur les émissions de COV, comparer les mesures avec les résultats obtenus en 2012 et évaluer l'exposition de la population au regard de ces polluants. Ainsi, les sites ont été choisis en

fonction leur proximité avec des zones d'activités industrielles et/ou de zones d'habitation ainsi que selon l'emplacement des anciens sites. Ils sont répartis sur trois secteurs de la vallée de l'Arve qui répondent aux critères cités ci-dessus (proximité d'industries et zones résidentielles) : secteur de Bonneville, secteur de Cluses/Marnaz/Scionzier et secteur de Sallanches. Quelques points de mesure situés en dehors de ces zones ont été ajoutés afin d'obtenir une répartition spatiale plus cohérente et d'étudier de nouveaux secteurs. Une partie des points de mesures correspond à d'anciens sites de 2012 (12 sites sur les 25 dont un site de référence) et rendent ainsi possible une comparaison directe des niveaux observés localement.

Cette étude n'ayant pas d'objectif réglementaire, les sites de mesures ne doivent pas répondre aux exigences fixées par le LCSQA<sup>3</sup> concernant l'implantation de stations. Nous avons cependant caractérisé de façon indicative chacun des sites selon le type d'influence directe au regard des COV (proximité industrielle ou fond urbain). Cette classification a été établie à partir de la liste des établissements classés ICPE pour le PPA de l'Arve ainsi que la couche CRG12 500 RGF.. La liste des sites de l'étude et leurs caractéristiques sont présentées en annexe (Annexe 1).

Figure 6: Répartition des différents points de mesure de l'étude



<sup>3</sup> Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air  
18

## 2.2. Principe de prélèvement et d'analyse

### Tubes à diffusion passive

Les prélèvements sur les 23 sites d'étude ont été réalisés à l'aide de tubes à diffusion passive, chaque tube a été exposé durant 15 jours.

Le tube (ou cartouche) est un tube filet en acier inoxydable rempli de charbon actif. Les composés organiques volatils sont piégés par adsorption, désorbés par disulfure de carbone puis sont analysés en laboratoire par la chromatographie gazeuse capillaire (détecteur à ionisation de flamme « FID »).



Figure 7: Illustration d'un tube à diffusion passive

### Canister

Le canister est un récipient de plusieurs litres en inox inerte mis sous dépression. Le canister, une fois rempli jusqu'à rétablissement de la pression atmosphérique, est envoyé en laboratoire pour analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).



Figure 8: Illustration d'un préleveur canister

Pour les deux méthodes d'analyse, il existe une limite de quantification, valeur en dessous de laquelle une quantification des concentrations n'est pas possible, bien que le composé en question puisse être néanmoins présent dans l'échantillon (cf annexes 3 et 4).

## 2.3. Choix des composés analysés

La mesure de l'ensemble des COV susceptibles d'être présents dans l'air de la vallée de l'Arve n'est pas envisageable en raison de leur grand nombre et des coûts d'analyses que cela induirait. Seuls les COV les plus pertinents ont donc été investigués. Par conséquent, des critères de choix ont dû être établis pour définir la liste des composés analysés. L'objectif principal étant de pouvoir établir une comparaison avec l'étude de 2012, les composés investigués dans cette étude présentent au moins un des critères suivants :

- Investigués dans l'étude de 2012
- Niveaux élevés lors de l'étude précédente ou sur les résultats préliminaires de cette étude : classement des 20 composés avec les niveaux les plus élevés sur le site de référence de Cluses lors de la campagne hivernale avec prise en compte de la valeur maximale et de la valeur moyenne
- Potentiel de formation d'ozone élevé : composés cités dans la directive européenne (Directive 2008/50/CE, 2008) concernant les COV précurseurs de l'ozone. Bien que cet aspect ne soit pas central dans cette étude, les niveaux d'ozone estivaux restent parfois problématiques sur le territoire. Il nous paraît donc important d'inclure certains de ces composés dans notre liste.
- Composés utilisés dans l'industrie du décolletage avant ou après 2013
- Potentiel de nocivité et de toxicité pour l'homme et l'environnement (selon les fiches toxicologiques de l'INRS)
- Présence dans les textes réglementaires concernant l'air ambiant

Au total, 46 composés ont ainsi été investigués. 41 ont été mesurés sur les deux sites de référence et 20 sur les sites d'études. **15 de ces composés ont été investigués sur les deux types de sites.**

La liste des composés analysés à partir des prélèvements par canisters est définie par le laboratoire qui analyse les résultats (ici, le laboratoire d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes), elle n'est pas modulable dans le cadre de cette étude. Les résultats des mesures réalisées sur les deux sites de référence équipés de canisters ayant été obtenus plus rapidement que l'analyse des tubes passifs, nous avons pu nous en servir pour ajuster la liste des composés à analyser sur les 23 sites d'étude. Le tableau ci-dessous présente les 20 composés retenus pour le suivi spatial ainsi que les critères de leur sélection.

Tableau 1 : liste des 20 composés retenus pour le suivi spatial et critères de sélection

Nom du composé	n° CAS	formule chimique	Critère de choix
Tétrachloroéthylène	127-18-4	C2Cl4	Niveaux élevés en 2012 et sur les résultats préliminaires (sites de référence), caractère cancérigène et écotoxicité, utilisation en décolletage
m+p-Xylène	108-38-3 106-42-3		Niveaux élevés en 2012 et sur les résultats préliminaires (sites de référence), précurseur d'ozone
Toluène	108-88-3	C7H8	Niveaux élevés en 2012 et sur les résultats préliminaires (sites de référence), toxicité chronique et caractère irritant
Trichloroéthylène	79-01-6	C2Cl3H	Niveaux élevés en 2012 et sur les résultats préliminaires (sites de référence), caractère cancérigène et irritant, écotoxicité, utilisation en décolletage
o-Xylène	95-47-6		Précurseur d'ozone, caractère irritant
Styrène	100-42-5	C8H8	Caractère irritant et organotoxicité
Benzène	71-43-2	C6H6	Niveaux moyennement élevés en 2012 et sur les résultats préliminaires, réglementé en air ambiant, caractère cancérigène, génotoxique et irritant
1,2-dichloroéthane	107-06-2	C2H4Cl2	Niveaux moyennement élevés en 2012 et sur les résultats préliminaires, niveaux de référence connus, caractère cancérigène et irritant

EthylBenzène	100-41-4	C8H10	Niveaux faibles en 2012, toxicité aigüe et chronique élevée, utilisation dans de nombreux secteurs
1,2,4-triméthylbenzène			Niveaux faibles en 2012, caractère irritant
1,1,1-Trichloroéthane	71-55-6	C2H3Cl3	Niveaux faibles en 2012, potentiel de destruction de l'ozone dans la haute atmosphère, anciennement utilisé en décolletage mais production et importation interdite dans l'UE depuis 1996
Dichlorométhane	75-09-2	CH2Cl2	Non investigué en 2012, caractère cancérigène, utilisation dans de nombreux secteurs dont le décolletage (agent de nettoyage)
Tétrahydrofurane	109-99-9	C4H8O	Non investigué en 2012, caractère cancérigène et irritant
Méthyléthylcétone	78-93-3	C4H8O	Non investigué en 2012, caractère irritant, utilisé en décolletage
Acétone	67-64-1	C3H6O	Non investigué en 2012, caractère irritant, utilisé dans de nombreux secteurs
1,4 dichlorobenzène	106-46-7	C6H4Cl2	Niveaux faibles en 2012, caractère cancérigène et irritant, écotoxicité, niveaux de référence connus
n-hexane	110-54-3	C6H14	Niveaux faibles en 2012, toxicité aigüe et chronique, caractère irritant, écotoxicité, précurseur d'ozone, utilisation dans de nombreux secteurs
Chlorobenzène	108-90-7	C6H5Cl	Niveaux faibles en 2012 sur les sites de référence, écotoxicité, utilisé comme solvant et dégraissant dans de nombreux secteurs
n-pentane			Niveaux faibles en 2012 sur les sites de référence, caractère irritant, utilisé comme solvant et dégraissant dans de nombreux secteurs
Acétate de butyl	123-86-4	C6H12O2	Non investigué en 2012, caractère irritant, utilisé dans de nombreux secteurs

## 3. Mesures et résultats

### 3.1 Contexte météorologique

Dans un contexte d'étude sur les COV, les caractéristiques météorologiques de la zone d'étude sont déterminantes puisque ses composés sont par définition très volatils et donc fortement impactés par les conditions météorologiques (notamment la température et l'aérodynamique).

#### 3.1.1 Température, humidité relative et précipitations

Pour définir le contexte météorologique de la zone d'étude, les données des quatre stations météo les plus pertinentes ont été prises en compte : Bonneville, Magland, Sallanches et Passy. A priori, la température est le facteur météorologique le plus important à regarder puisque ce paramètre a une influence sur la capacité des COV à se volatiliser ou à s'accumuler dans l'air ambiant. Nous avons tout de même aussi regardé l'humidité relative afin de déterminer si ce paramètre peut également influencer les niveaux.

Figure 9: Variations des paramètres météorologiques sur les deux campagnes de mesures

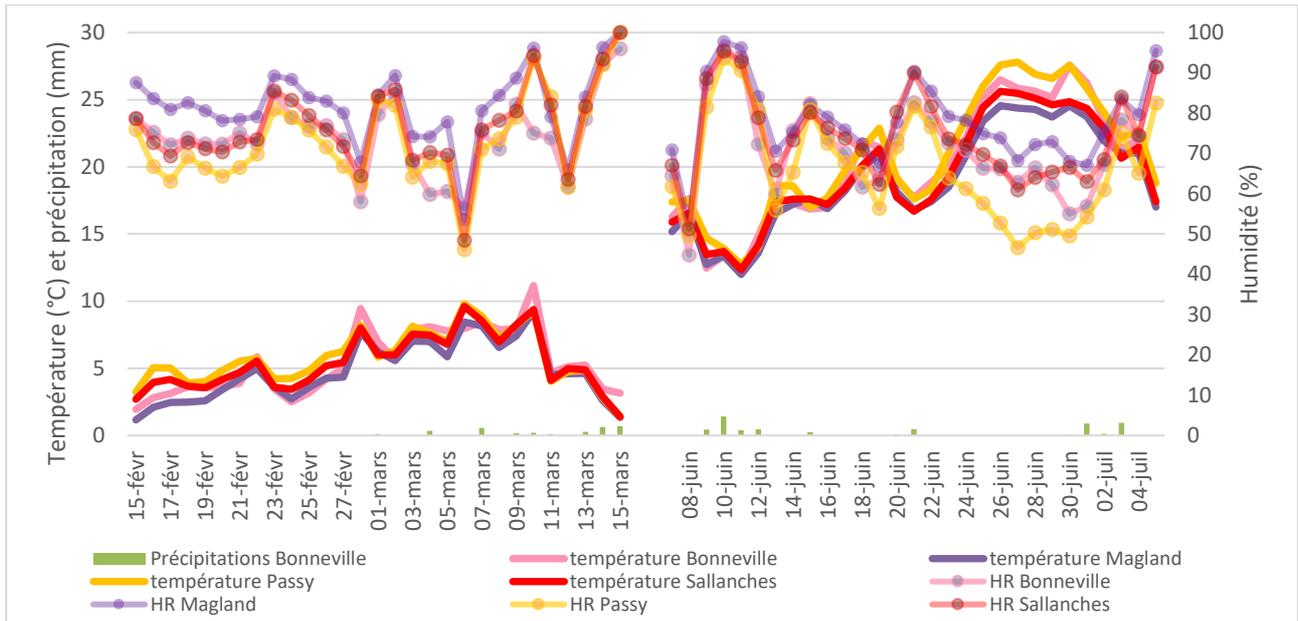
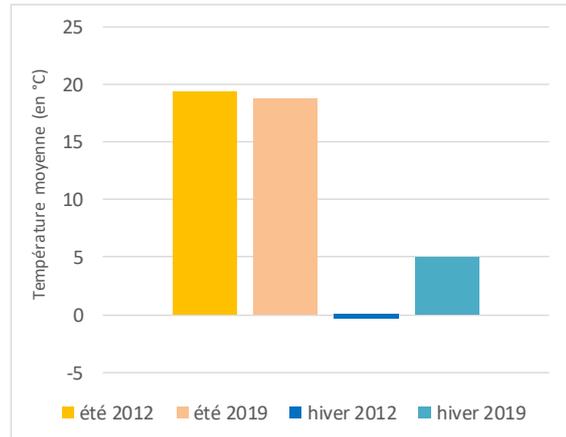


Figure 10: Moyenne des températures sur les différentes

Sur la période de la première campagne de mesure, en hiver, les températures varient entre 1 et 11 degrés, avec une augmentation régulière jusqu'au 10 mars puis une chute brutale des températures jusqu'à la fin de la campagne. Néanmoins cette campagne hivernale présente des températures moyennes journalières, nettement supérieures à la campagne de 2012 (très majoritairement entre -5°C et 2°C).

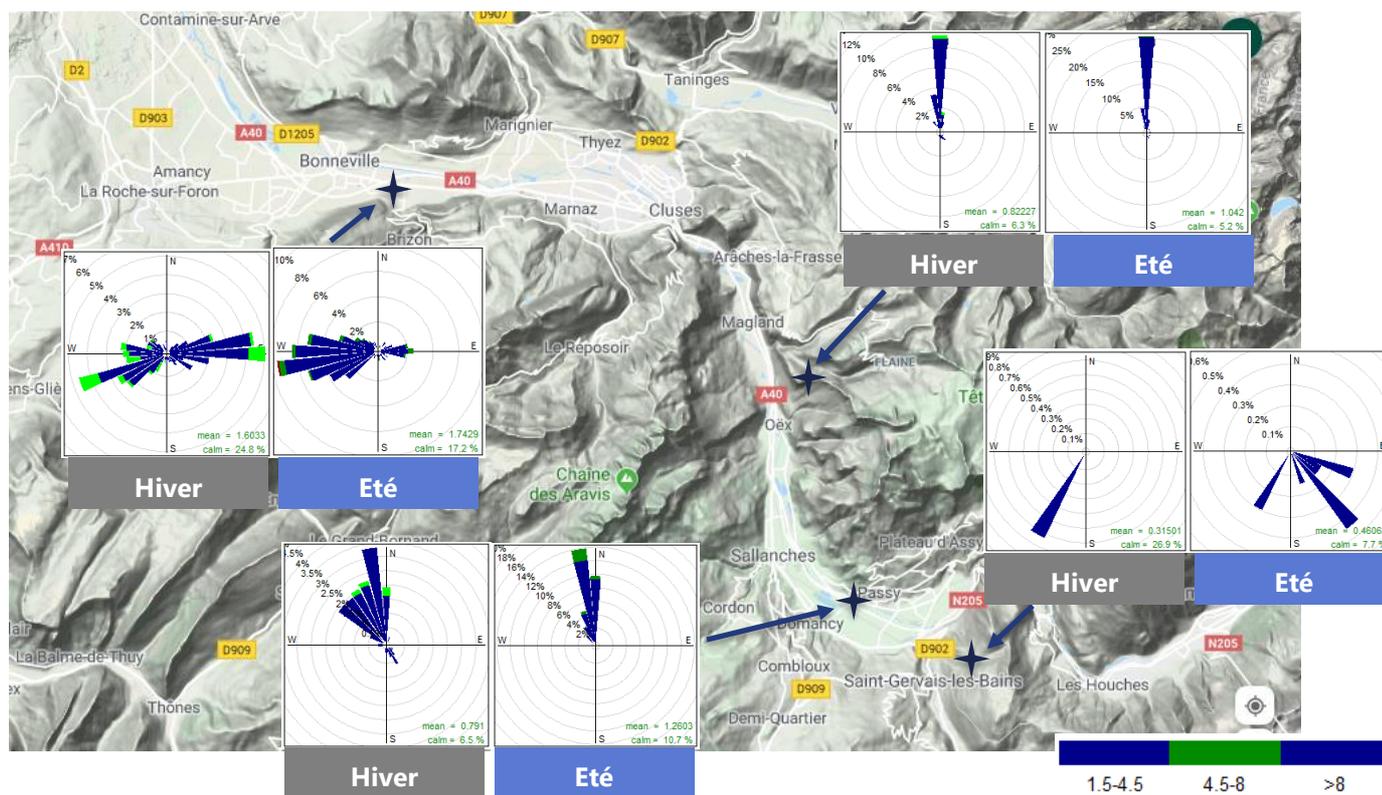


On remarque également la présence de quelques précipitations sur cette même fin de période. Concernant la campagne estivale, les températures varient entre 12 et 28 °C. Là encore, la période est relativement sèche avec quelques précipitations en début et en fin de campagne. Globalement, on remarque une très faible variabilité de la température sur les quatre stations météo choisies. Les conditions sont proches de la campagne estivale 2012. L'humidité relative présente une évolution temporelle moins remarquable avec des variations intra campagne plus prononcées et pas de différence notable entre les périodes hivernale et estivale.

### 3.1.2 Rose des vents

La vallée de l'Arve étant connue pour son aérologie complexe, la rose des vents réalisée ici a simplement pour vocation à nous donner une indication de l'influence des vents sur les niveaux de COV mesurés au niveau de la zone d'étude. Pour cela, des roses des vents sur les 4 stations météo présentées précédemment ont été réalisées sur les périodes des deux campagnes, à partir des données de vitesse et de direction du vent (valeur horaire moyenne).

Figure 11: Roses des vents sur divers points de mesures de la vallée de l'Arve au cours des deux périodes investiguées en 2019



Les roses des vents sont très différentes d'un secteur à l'autre mais varient assez peu selon la saison. En hiver sur la zone de Bonneville la direction du vent est Est-Ouest, sans sens préférentiel et avec des vitesses qui ne dépassent pas les 7m/s. En été sur cette même zone, la direction est la même mais les vents venant de l'ouest sont significativement plus nombreux et légèrement plus puissants, avec des vitesses qui atteignent parfois les 9m/s. Sur la zone de Magland, située juste après le verrou topographique de Cluses, on remarque très peu de variabilité selon la saison. Sur les deux périodes, les vents sont unidirectionnels (Nord-Sud) et unilatéraux (en provenance du nord). Des vitesses légèrement plus élevées sont mesurées sur la période hivernale. A Sallanches en hiver, les vents sont orientés nord/nord-ouest – sud/sud-est avec une grande majorité en provenance du nord. L'été sur ce même secteur, les directions sont légèrement plus resserrées autour de l'axe nord-sud. Sur les deux périodes, les vitesses ne dépassent pas les 6m/s. Enfin, sur la zone de Passy, les roses des vents sont assez différentes des autres secteurs. Elles indiquent des vitesses très faibles aussi bien en hiver (vitesse max = 2,1 m/s), des vents orientés sud/sud-ouest – nord/nord-est en provenance du sud en hiver et des directions plus dispersées provenant principalement du sud - sud/est en été.

Globalement, la dispersion des polluants est donc plus importante sur le secteur de Bonneville avec une influence de l'est prononcée en été. Sur Magland et Sallanches, les vents sont modérés avec une influence unique du nord. Sur Passy en revanche, les vents très faibles indiquent une dispersion des polluants limitée et une influence pluridirectionnelle. Bien que la vitesse des vents soit globalement assez faible sur tout le territoire investigué, on observe néanmoins une direction préférentielle des vents venant de la zone de Cluses, là où se situent un grand nombre d'entreprises spécialisées dans le décolletage.

Les conditions météorologiques au cours des deux campagnes de mesures de cette étude 2019 ont donc été plutôt favorables à la dispersion des polluants avec des températures plus élevées qu'en 2012 et donc certainement moins d'inversion thermique.

## 3.2 Etat des lieux des concentrations observées

### 3.2.1 Analyse détaillée sur les sites de référence

Les prélèvements par canister ayant eu lieu tous les 3 jours au cours des deux campagnes de mesures, soit 10 jours de prélèvements par saison, les résultats obtenus permettent une analyse temporelle des variations des concentrations à la fois inter et intra campagne. Les figures suivantes illustrent l'évolution des concentrations mesurées sur les deux sites de référence, Cluses et Passy, au cours des campagnes de mesures hivernale et estivale.

Figure 12: Evolution temporelle de la somme des concentrations sur le site de référence de Cluses (site 17)

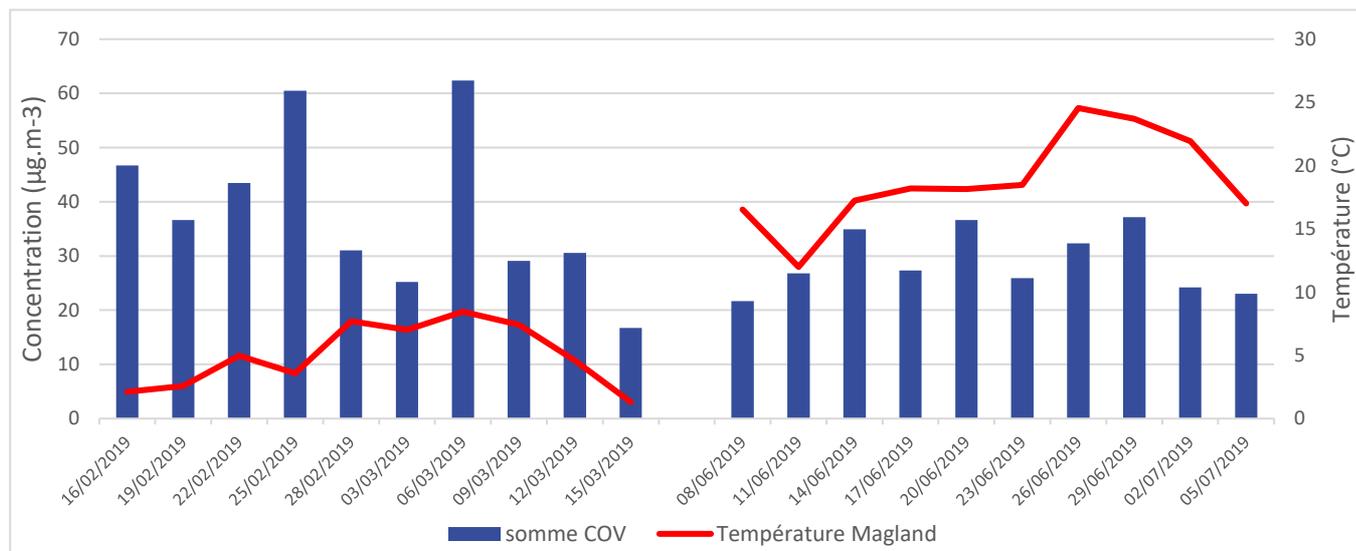
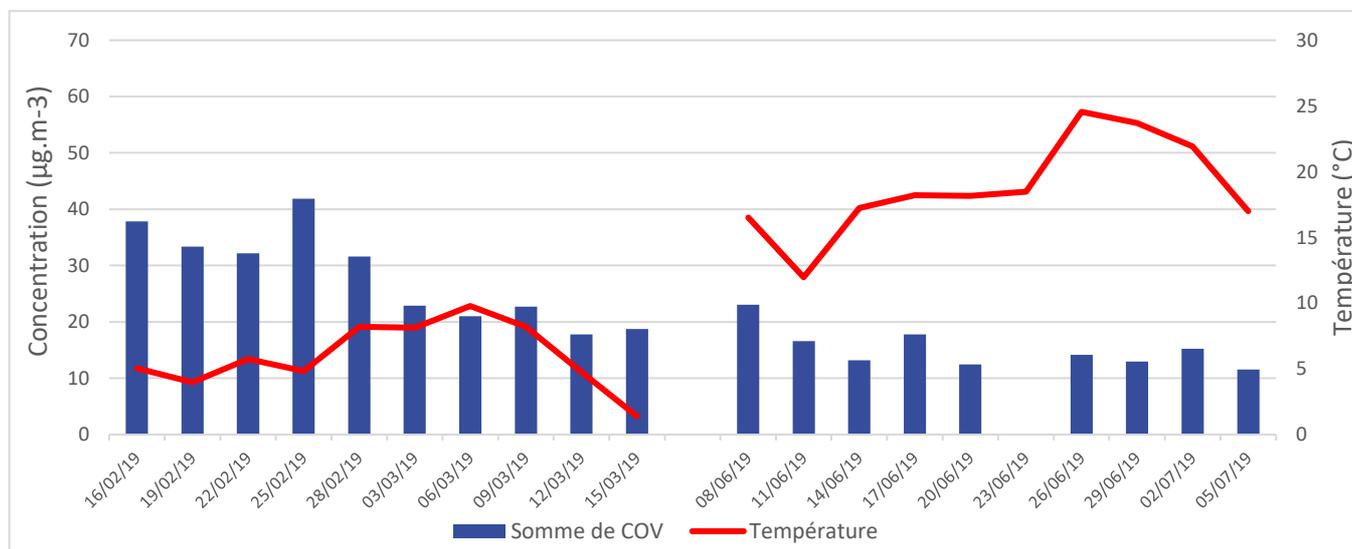


Figure 13: Evolution temporelle de la somme des concentrations sur le site de référence de Passy (site 25) – hors pentane



Sur ces deux figures qui illustrent les variations temporelles de la somme des concentrations de tous les composés mesurés sur les deux sites de référence, on remarque dans un premier temps que les variations au cours d'une même campagne sont assez prononcées (du simple au double), surtout sur le site de Cluses. Bien que ce phénomène soit moins marqué que pour l'étude précédente, on remarque également que les mesures réalisées lors de la campagne hivernale sont plus élevées que pour la campagne estivale. Sur ces figures, le site de référence de Cluses (site 17) présente des concentrations globalement plus élevées que le site de référence de Passy (site 25). En prenant en compte la moyenne de la somme de chaque composé investigué, on peut

calculer un taux d'évolution entre les deux campagnes. On remarque alors que pour le site de référence de Cluses (site 17), la somme des COV varie très peu entre l'hiver et l'été. En revanche, cette valeur est 30% plus basse en été qu'en hiver sur le site de référence de Passy (site 25). Les concentrations mesurées sur ce site semblent donc être plus influencées par les températures ou par les conditions de dispersion que le site de Cluses.

Les concentrations mesurées sur les deux sites de référence pour chacun des composés sont assez basses, ne dépassant que rarement les  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . On observe cependant des valeurs remarquables, parfois beaucoup plus élevées, pour certains composés bien spécifiques. Les figures 10 et 11 présentent, pour chaque composé et chaque campagne, la répartition des concentrations mesurées.

Figure 14 : Clé de lecture des « boîtes à moustache »

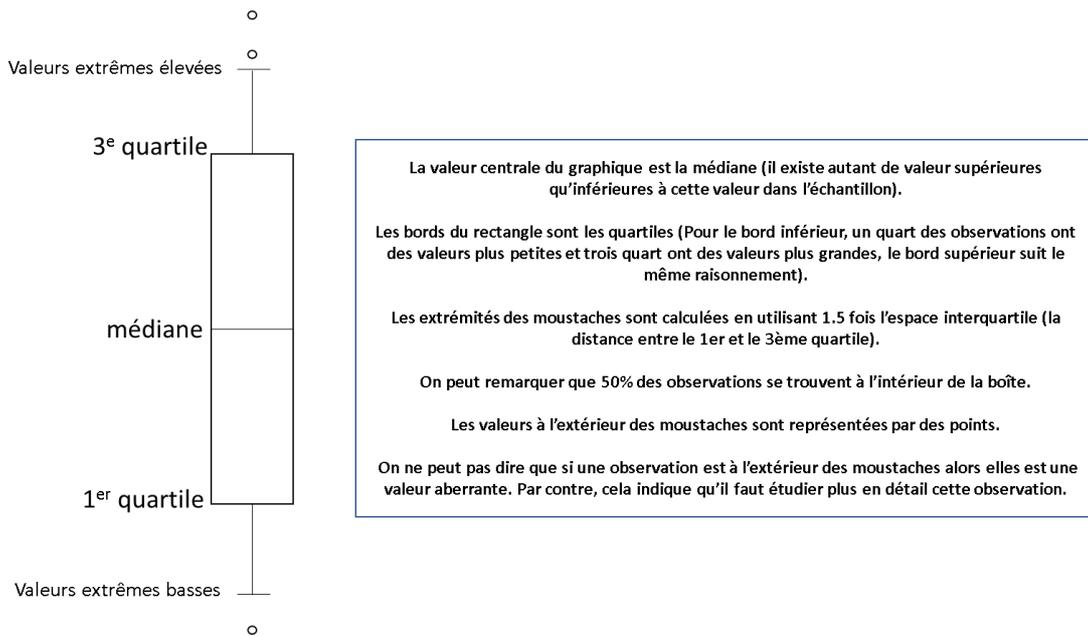
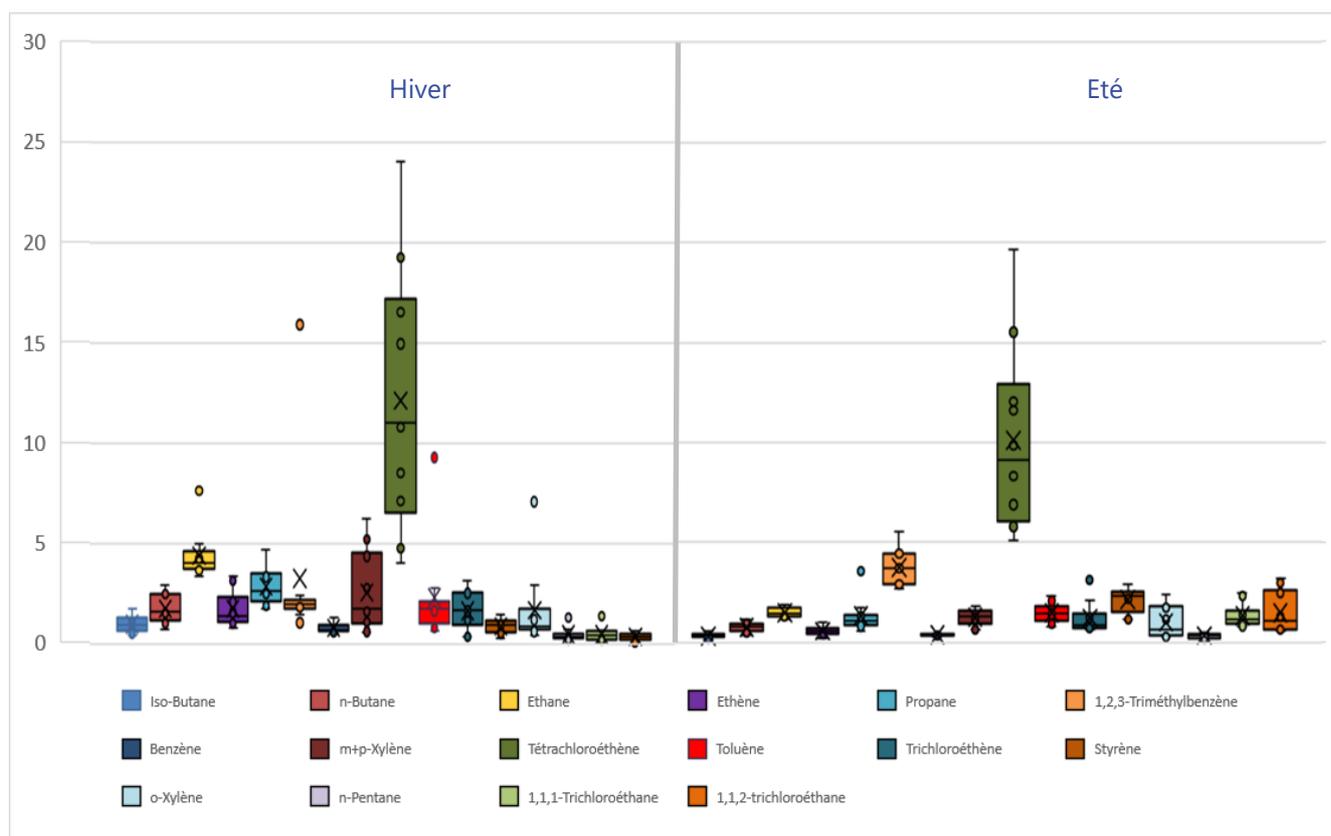


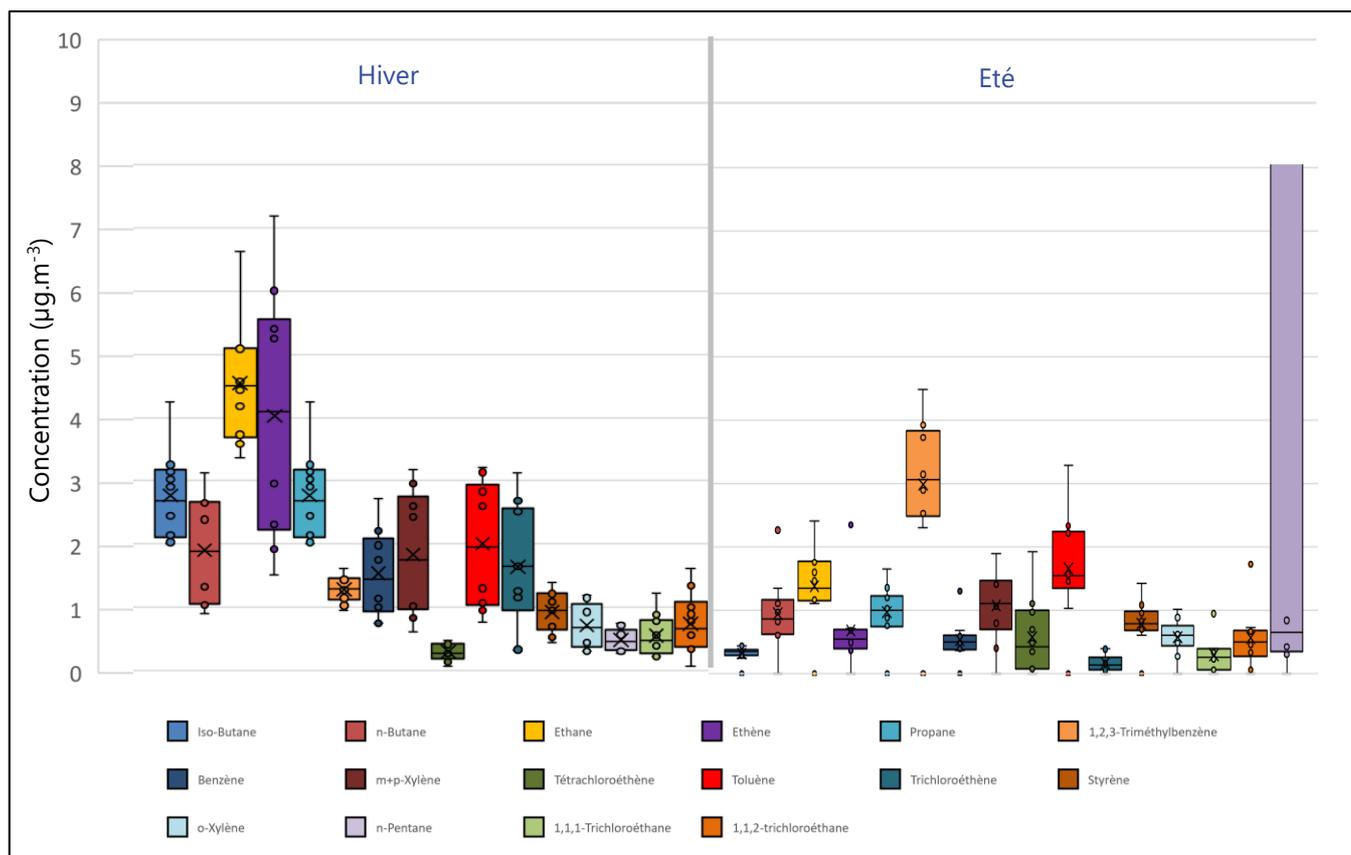
Figure 15: Répartition des concentrations mesurées (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) sur le site de référence de Cluses (site 17)



Sur le site de référence de Cluses (site 17),

- le **tétrachloroéthylène** atteint pour chacun des prélèvements les valeurs les plus élevées parmi tous les composés analysés. La concentration maximale atteinte pour ce composé est mesurée le 25 février et s'élève à 24  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Des concentrations de 16 et 8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  ont également été mesurées pour **l'éthane** et le **1,2,3 triméthylbenzène**, respectivement les 25 février et 6 mars. Le 6 mars, le toluène atteint également sa concentration maximale de 9,3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Notons que les concentrations de ce composé restent faibles (< à 2,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pour tous les autres prélèvements.
- Sur ce site en été, **seul le tétrachloroéthylène** dépasse les 5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- La plupart des composés présentent des concentrations plus faibles en été qu'en hiver, les pourcentages de réduction variant de 30 à 50% selon les composés. En revanche, pour les composés **1,1,1-trichloroéthane**, **1,2,4-triméthylbenzène**, **chlorobenzène**, **o-xylène** et **styrène**, on observe un effet inverse avec des concentrations estivales plus élevées que les concentrations hivernales. C'est le cas du 1,1,1-trichloroéthane qui présente des concentrations trois fois plus élevées en été qu'en hiver.

Figure 16: Répartition des concentrations mesurées sur le site de référence de Passy (site 25)



Sur le site de référence de Passy (site 25),

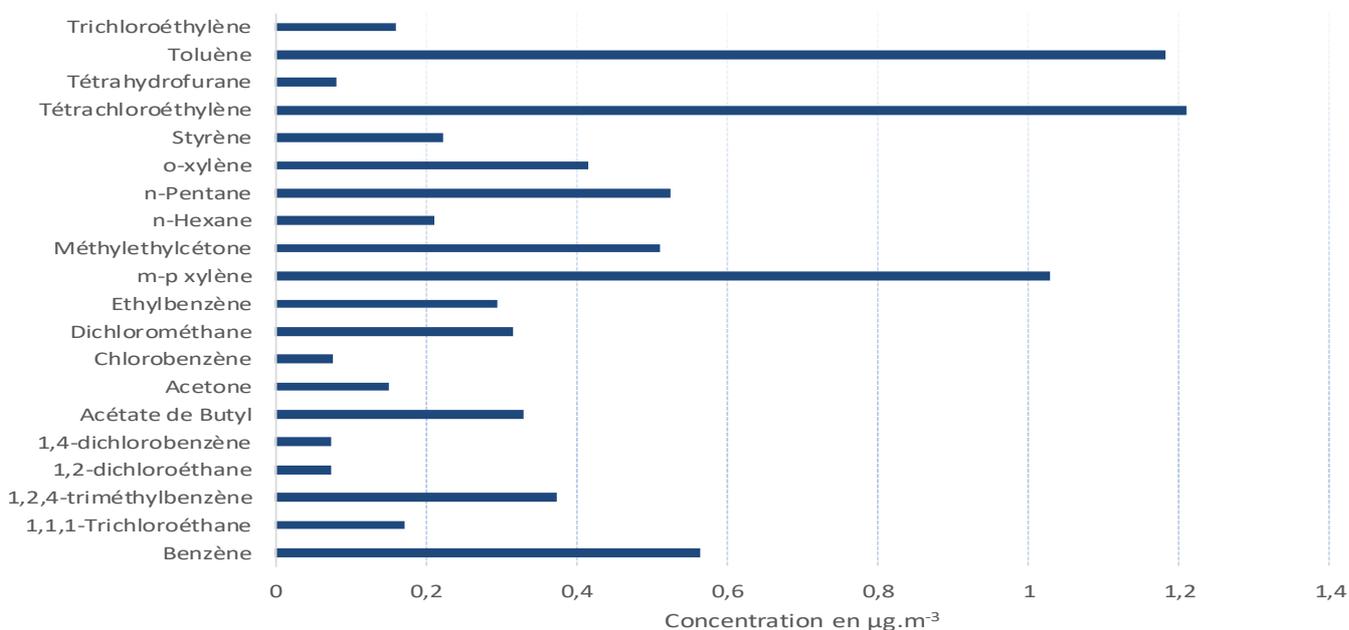
- En hiver, **seules les concentrations en éthylène et éthane** se démarquent légèrement avec des valeurs maximales de 7,5 et 6  $\mu\text{g.m}^{-3}$ .
- A l'inverse du site de référence situé à Cluses, **le tétrachloroéthylène reste très faible sur ce second site de référence.**
- Des valeurs bien plus remarquables ont été mesurées sur ce site en été : sur 4 prélèvements, **des concentrations étonnement élevées ont été mesurées pour le composé n-pentane**. Sur ces 4 mesures, la plus élevée est atteinte le 26 juin avec une valeur de 6346  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Les concentrations diminuent ensuite jusqu'au dernier prélèvement, ayant eu lieu le 5 juillet, avec une valeur qui reste très élevée de 254  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Ce composé peut être émis par de nombreuses sources, il est donc difficile d'en déterminer l'origine. Compte tenu des valeurs extrêmes, cela pourrait être issu d'un phénomène très localisé. Elles pourraient également être le signe d'un biais analytique provenant d'un incident lors du prélèvement ou de l'analyse elle-même. Il faut noter enfin que cela correspond à l'épisode caniculaire de fin juin 2019.
- Comme pour l'autre site de référence, **les concentrations mesurées sont toutes inférieures en été sauf pour le chlorobenzène et le tétrachloroéthylène** avec des niveaux 1,5 et 1,3 fois plus élevées en été qu'en hiver. Aucun facteur n'a été calculé pour le n-pentane, les concentrations estivales étant beaucoup trop élevées. Pour plus de lisibilité, ce composé a été exclu de toutes les figures représentant des valeurs moyennes ou des sommes.

Les deux sites de référence, caractérisés par des mesures par canister, présentent donc des profils variés. Les composés retrouvés dans les concentrations les plus élevées ne sont pas les mêmes, ce qui peut s'expliquer par la typologie différente de ces deux sites. Le site de référence de Cluses (site 17) est principalement influencé par le secteur industriel quand celui de Passy (site 25) l'est davantage par le secteur résidentiel. On retrouve d'ailleurs davantage de composés chlorés, principalement du tétrachloroéthylène sur le site de Cluses. Pour le site de Passy, ce sont les hydrocarbures éthane et éthylène, le 1,2,3 triméthylbenzène ainsi que le pentane (du fait des trois prélèvements présentant des valeurs extrêmes) qui sont plus élevés.

### 3.2.2 Analyse des concentrations sur les 23 sites d'étude

La figure ci-dessous présente les **concentrations moyennes annuelles** mesurées sur les 23 sites d'études.

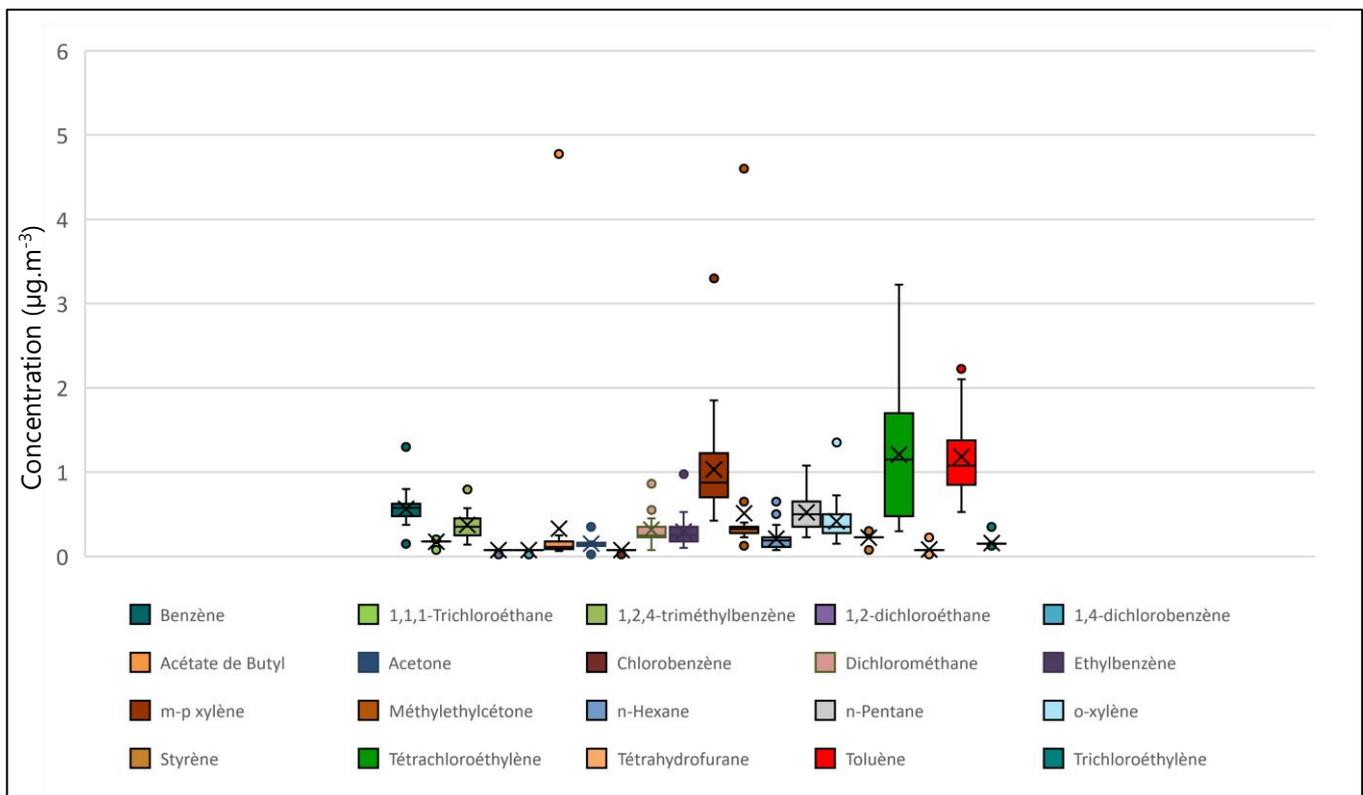
Figure 17: Moyenne annuelle pour tous les composés suivis mesurés sur les sites d'études



Ce graphique présente une vision très synthétique des résultats qui permet une observation d'ordre général sur les composés retrouvés :

- Le **toluène**, le **tétrachloroéthylène**, le **m-p xylène** et le **benzène** présentent des concentrations plus élevées que les autres composés en moyenne sur les sites d'étude.

Figure 18: Moyennes annuelles pour tous les composés suivis mesurés sur les sites d'études



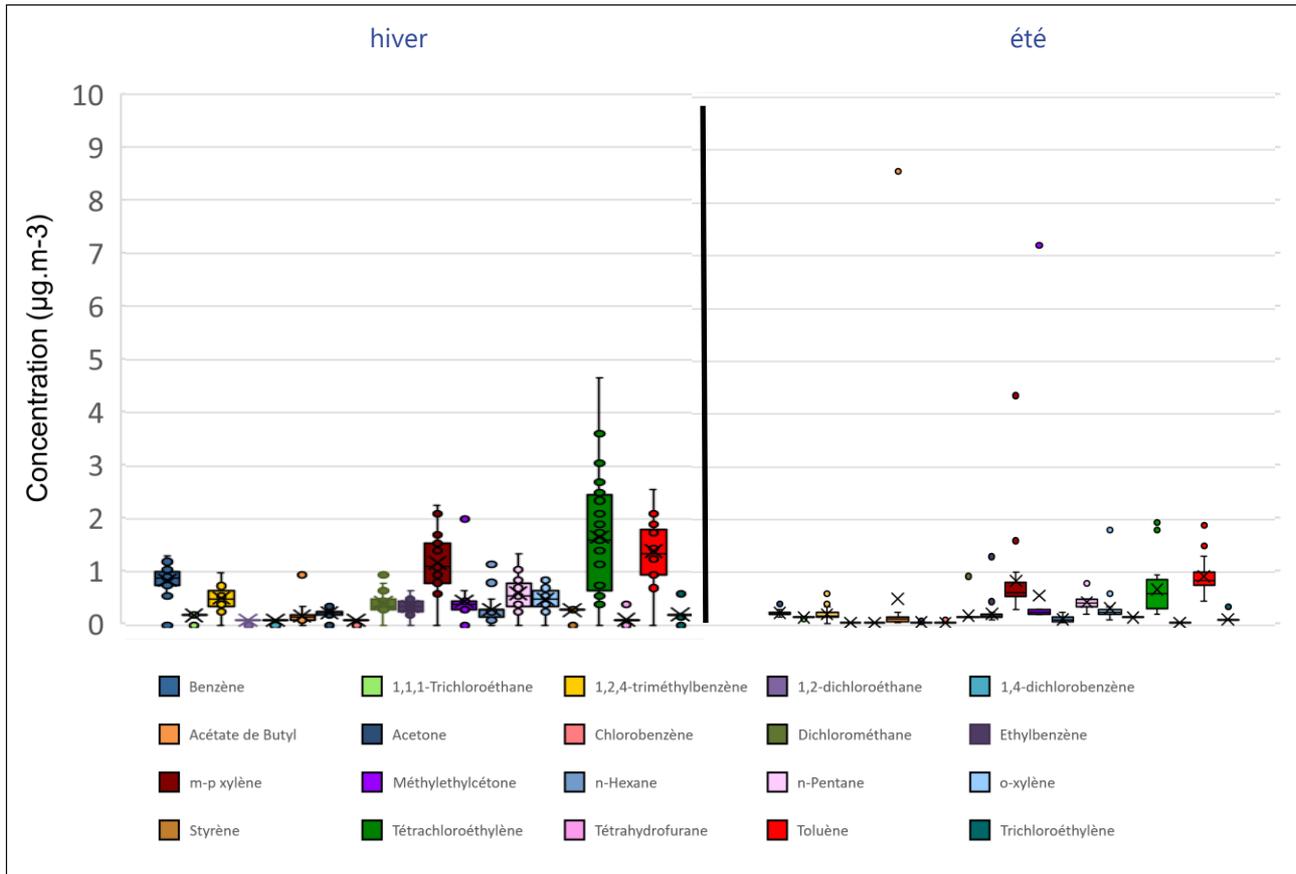
La Figure 17 montre la dispersion des concentrations moyennes par composé, cela permet de voir si les concentrations sont homogènes sur le secteur ou à l'inverse très hétérogènes. Cela permet également d'évaluer les concentrations maximales, plutôt que la moyenne présentée en Figure 16.

- Les résultats sur ces sites d'étude, caractérisés à l'aide de tubes passifs, sont similaires à ceux obtenus sur les sites de référence : on retrouve des **moyennes annuelles inférieures à 5 µg.m<sup>-3</sup> pour tous les sites et pour tous les composés analysés.**
- **L'acétate de butyl, le m-p xylène et le méthylethylcétone présentent des valeurs atypiques élevées, c'est-à-dire qu'un site se démarque largement de la moyenne pour ce composé.**
- **Les distributions des valeurs de tétrachloroéthylène, et dans une moindre mesure du toluène, sont assez importantes.**

Les moyennes annuelles les plus élevées sont retrouvées sur le site 22. Celles-ci s'élèvent respectivement à 4,75 et 4,6 µg.m<sup>-3</sup> pour **l'acétate de butyl et le méthylethylcétone**. En revanche, sur tous les autres points de mesures, les concentrations moyennes annuelles pour ces deux composés ne dépassent jamais les 0,5 µg.m<sup>-3</sup>. C'est également ce site qui présente la valeur la plus élevée en m-p xylène.

Les figures suivantes intègrent une dimension supplémentaire pour une analyse plus fine, elle présente les concentrations par campagne sous forme d'une « boîte à moustaches » par composé, ce qui permet d'appréhender la dispersion des concentrations en hiver et en été sur les sites d'étude.

Figure 19 : Moyennes par campagne pour tous les composés suivis mesurés sur les sites d'études



En observant les concentrations moyennes des campagnes hiver et été, on peut remarquer que **les concentrations estivales sont globalement plus faibles**, en revanche il apparaît quelques valeurs « atypiques » supérieures à  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$  principalement en été comme c'est le cas pour **la méthylethylcétone, l'acétate de butyle sur la mesure estivale du site 22**.

En été comme en hiver, les composés pour lesquels on retrouve la plus grande dispersion de concentration ainsi que les concentrations les plus élevées sont **le toluène, le tétrachloroéthylène et le m-p xylène**.

### 3.3 Que peut-on dire sur l'exposition de la population : variation spatiale et niveaux atteints ?

#### 3.3.1 Variation spatiale sur les sites d'étude

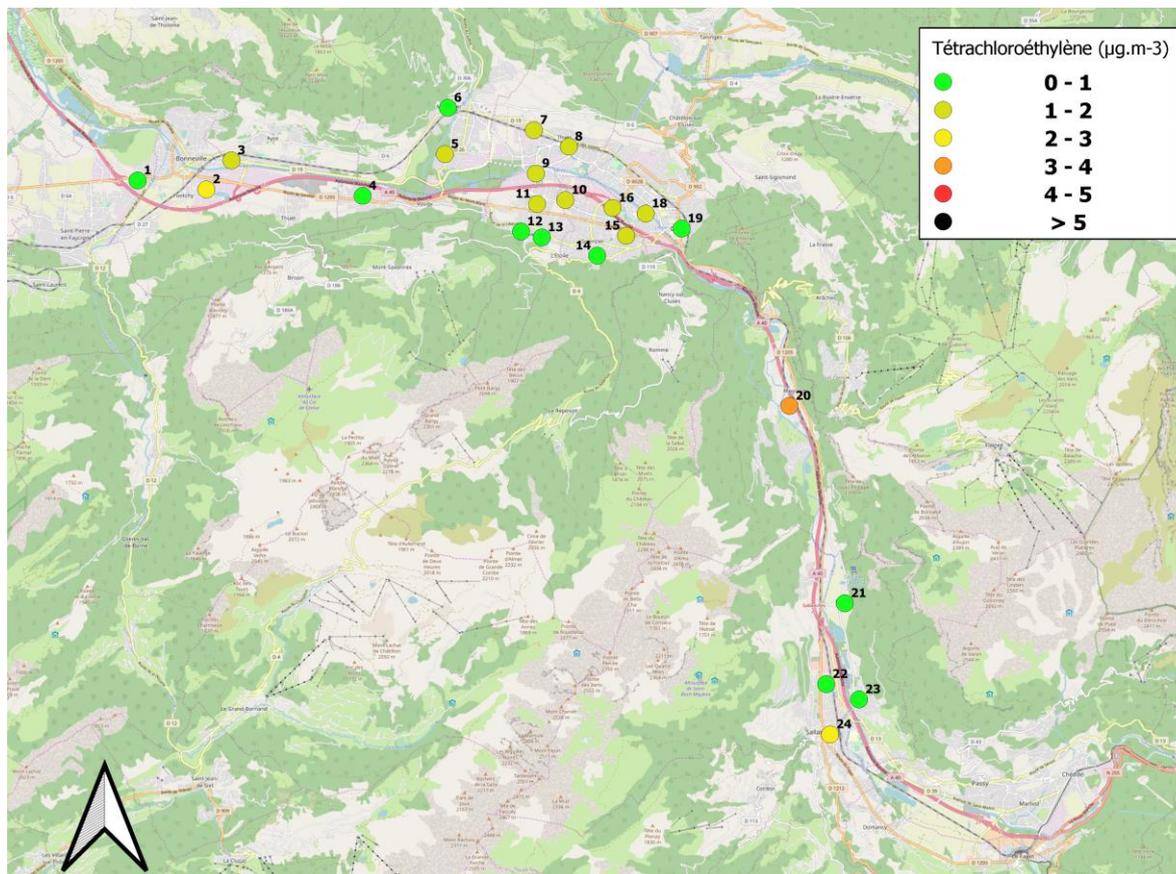
Le paragraphe précédent a présenté l'état des lieux des concentrations sous forme de statistiques. Il a permis de mettre en évidence des niveaux moyens assez homogènes pour un certain nombre de polluants. On peut remarquer toutefois une variabilité sur le tétrachloroéthylène notamment et une spécificité du site n°22 situé à Sallanches sur l'acétate de butyle et la méthylethylcétone. Ces composés peuvent être émis par l'activité de décolletage, néanmoins le site 22 est classé en typologie « fond urbain ».

La figure suivante illustre la variation spatiale des concentrations en tétrachloroéthylène mesurées sur l'ensemble des sites d'étude ainsi que sur les deux sites de référence. **Cette cartographie permet d'illustrer la répartition spatiale de ce polluant** sur le territoire investigué.

A noter :

- les sites 17 et 25 ne sont pas représentés sur la cartographie car réalisés avec une méthode de mesure différente.
- les sites 19 et 24 ne sont caractérisés uniquement par une seule des deux campagnes de mesure. En effet, le tube de la campagne hivernale du site 19 n'a pas été récupéré et analysé, les résultats présentés ci-dessous correspondent donc uniquement aux mesures estivales. A l'inverse, pour le site 24 c'est le tube de la campagne estivale qui n'a pas pu être analysé.

Figure 20 : Cartographie des concentrations annuelles de tétrachloroéthylène sur les sites d'étude (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )



Pour le tétrachloroéthylène, les concentrations les plus élevées trouvées sur les sites d'étude (tube passif) sont mesurées sur le site n°20 situé à Magland et sur le site n°2 situé à Bonneville, **deux sites entourés d'entreprise dont des décolleteurs.**

Le site 24 présente également des concentrations supérieures aux autres points situés sur le même secteur (sites 21, 22 et 23) mais il est difficile de réellement conclure sur ce point de mesure. En effet, le tube de la campagne estivale de ce site n'a pas pu être récupéré et analysé, les résultats correspondent donc uniquement aux mesures hivernales, et sont donc, de fait *a priori* plus élevés en moyenne annuelle.

Concernant les sites de référence (prélèvements canisters), le site de Cluses (17) présente des concentrations bien supérieures à celui de Passy avec une concentration moyenne annuelle supérieure à  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ce site n'ayant pas fait l'objet de la même méthode de mesure, il est délicat d'effectuer une comparaison stricte avec les autres points de mesure.

Sur le secteur Marnaz-Scionzier, les concentrations sont plutôt homogènes sur le centre de la zone et légèrement inférieures en périphérie.

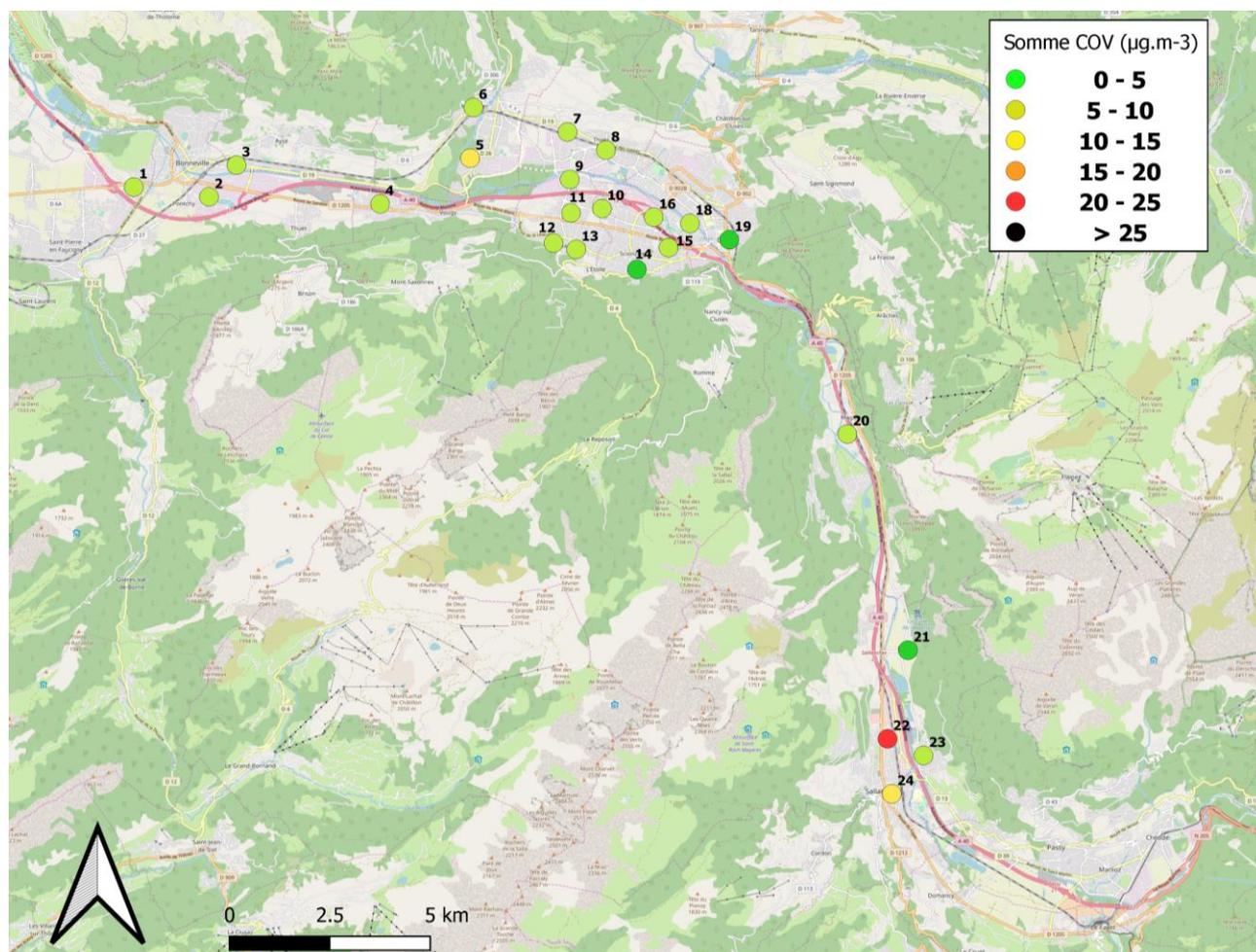
>> La cartographie des concentrations moyennes de tétrachloroéthylène montre une nette baisse sur le secteur Maraz-Scionzier qui avait été identifié en 2012 comme un point noir.

Le trichloroéthylène, composé identifié comme problématique en 2012, a été quantifié sur 3 sites uniquement dans les mesures par tubes passifs : le site 19 en été, les sites 16 et 20 en hiver uniquement. Il a été quantifié

sur les deux sites réalisés avec des mesures par canister (Cluses et Passy). La cartographie de ce polluant n'est pas réalisée étant donné le faible nombre de points supérieurs à la limite de quantification. On peut noter néanmoins que le site n°20 à Magland ressort aussi sur ce composé.

La même cartographie a été réalisée pour la somme de l'ensemble des composés mesurés sur les sites d'étude.

Figure 21 : Cartographie des concentrations totales en COV sur les sites d'étude (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

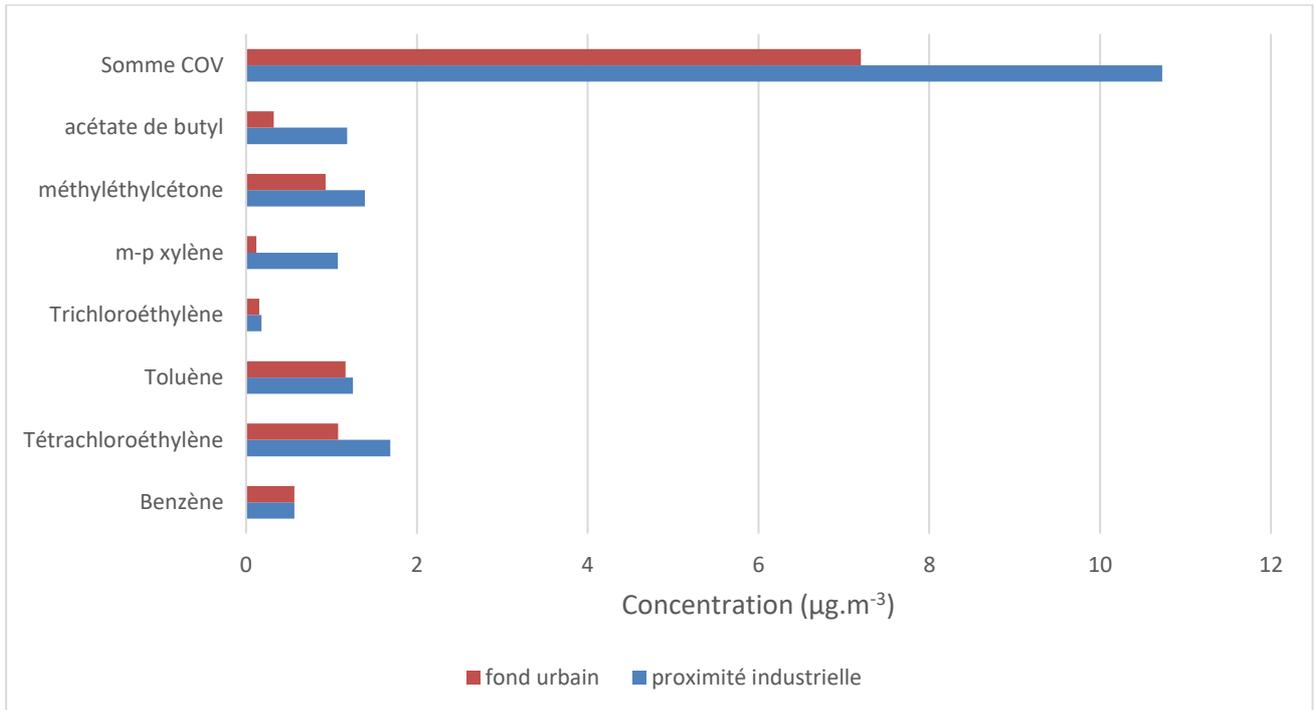


Pour la somme des COV, la variation spatiale présente quelques différences par rapport à celle concernant le tétrachloroéthylène seul. En effet, les sites présentant les niveaux les plus élevés sont ici les sites 5 et 22 (le site 24 ne pouvant être directement identifié) avec des moyennes atteignant respectivement de 11,3 et 20,9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Concernant le site 5, ce sont les concentrations en m-p xylène et toluène qui contribuent majoritairement à ces niveaux. Pour le site 22, ce sont plutôt l'acétate de butyle, la méthyléthylcétone, le m-p xylène et le toluène qui sont à l'origine des de ces fortes concentrations. Pour tous les autres points de mesure, les concentrations sont comprises entre 3 et 9,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Le site 24 étant uniquement caractérisé par les mesures hivernales, il n'est pas étonnant d'y retrouver des concentrations moyennes plus élevées, il ne peut donc pas être comparé directement aux autres sites d'étude.

A partir de la classification des sites concernant l'influence au regard des émissions de COV nous pouvons également comparer les niveaux moyens mesurés sur les sites de type « fond urbain » avec ceux mesurés sur les sites de type « proximité industrielle. Cette comparaison a été établie pour les composés présentant le plus de variabilité spatiale ainsi que pour la somme de l'ensemble des COV investigués.

Figure 22 : Concentration moyenne annuelle selon l'influence des sites



Pour l'ensemble des composés présentés ici, à l'exception du benzène, ainsi que pour la somme des COV, les moyennes calculées sont plus élevées sur les sites sous influence industrielle que sur les sites influencés par un fond urbain. Concernant la somme de tous les composés, la moyenne des concentrations sur les sites de type « proximité industrielle » est 33% plus élevée que sur les sites de fond.

Cette différence est davantage marquée **pour le m-p xylène, l'acétate de butyle et le tétrachloroéthylène** que pour les autres composés. **Le toluène qui fait partie des composés avec les concentrations les plus élevées en moyenne ne montre pas de spécificité par rapport à la proximité industrielle.**

**>> La proximité d'industrie, au sens large (aucune distinction selon le type d'industrie n'ayant été définie) a donc une influence sur les niveaux mesurés.**

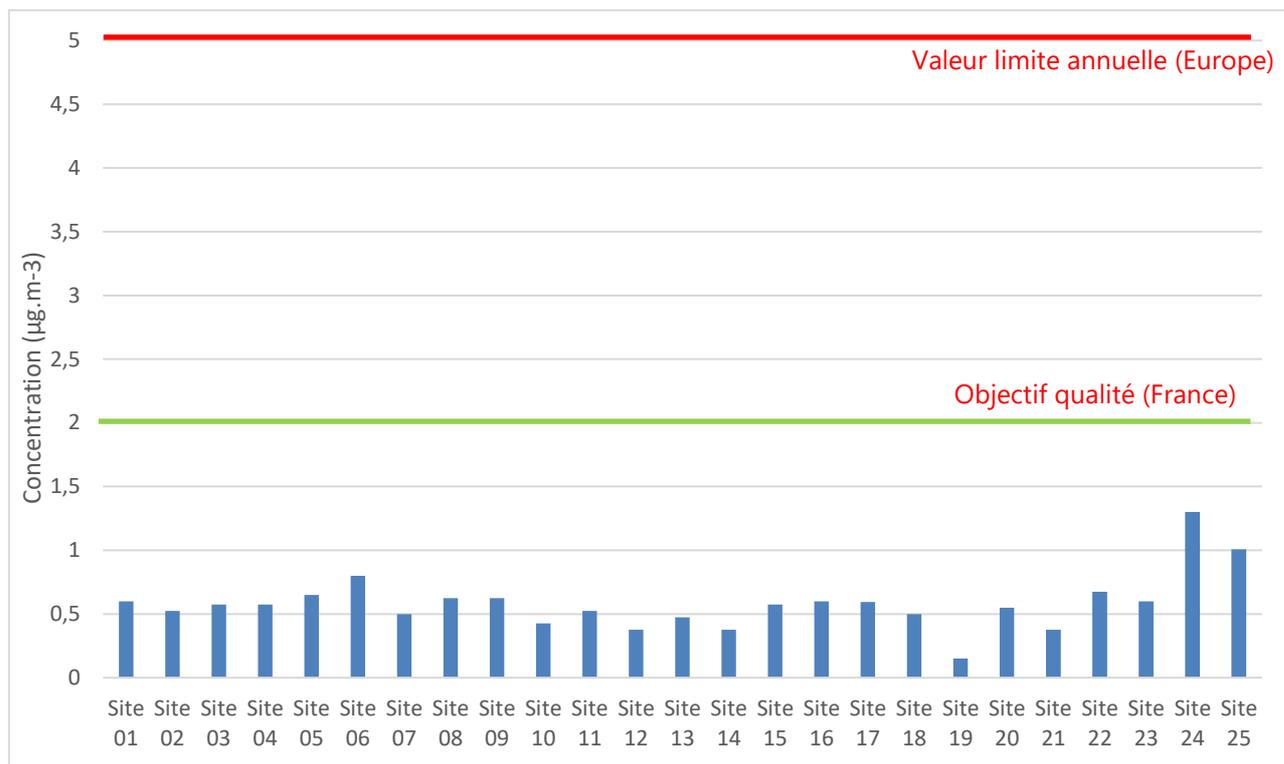
### 3.3.2 Comparaison avec les valeurs réglementaires

D'un point de vue réglementaire, parmi les composés suivis, **seul le benzène possède une valeur limite annuelle en air ambiant.**

Celle-ci est fixée à 5 µg/m<sup>3</sup>. En comparant cette valeur avec les concentrations moyennes mesurées (Figure 15), il apparaît que sur l'ensemble des points de mesures la réglementation est parfaitement respectée. Un maximum de 1,3 µg/m<sup>3</sup> a été relevé au point n°24, qui nous le rappelons, est uniquement caractérisé par les mesures hivernales. Notons que sur le point de mesure de l'étude de 2012 situé à proximité directe du site 24, la concentration moyenne annuelle de benzène est presque identique (1,4 µg/m<sup>3</sup> en 2012). A l'inverse du site 24, le site 19 n'est caractérisé que par la campagne estivale. On remarque d'ailleurs que les concentrations en benzène retrouvées sur ce site sont inférieures à celles retrouvées sur les autres sites.

Comme présenté sur la figure ci-après, **les concentrations annuelles estimées de benzène respectent l'objectif de qualité de 2 µg.m<sup>-3</sup> sur tous les sites investigués.**

Figure 23: Concentrations annuelles en benzène sur tous les points de mesure



Concernant les autres polluants, on peut relever **une valeur guide OMS de 250 µg.m<sup>-3</sup> sur un an<sup>4</sup> pour le tétrachloroéthylène, les niveaux mesurés sont nettement en deçà de cette valeur.**

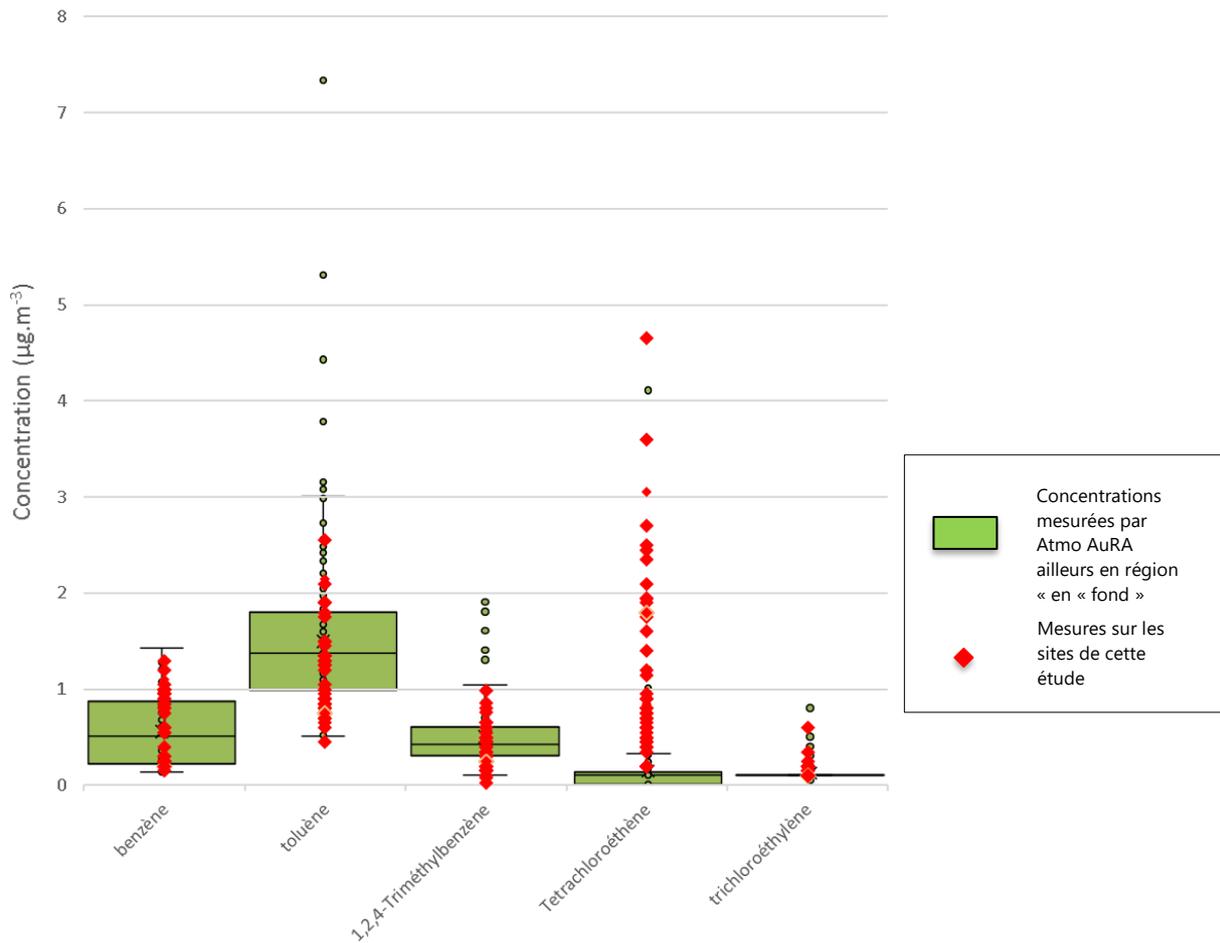
Pour le toluène, les niveaux sont inférieurs également à la valeur guide sur une semaine (260 µg.m<sup>-3</sup>).

### 3.3.3 Comparaison avec les études antérieures en Auvergne-Rhône-Alpes

Les COV sont suivis depuis plusieurs années en région Auvergne-Rhône-Alpes, ce qui a permis de constituer une base de données robuste sur les niveaux rencontrés dans différents types de milieux. Ainsi, il est intéressant de comparer les concentrations relevées dans l'Arve dans le cadre de cette étude avec des profils de type « urbains » et « industriels ». Sur les figures suivantes, les boîtes à moustaches vertes représentent les mesures réalisées sur le reste du territoire de 2007 à 2017 (voir figure 13 : clé de lecture des boîtes à moustache). Les points en rouge représentent les mesures réalisées dans le cadre de cette étude.

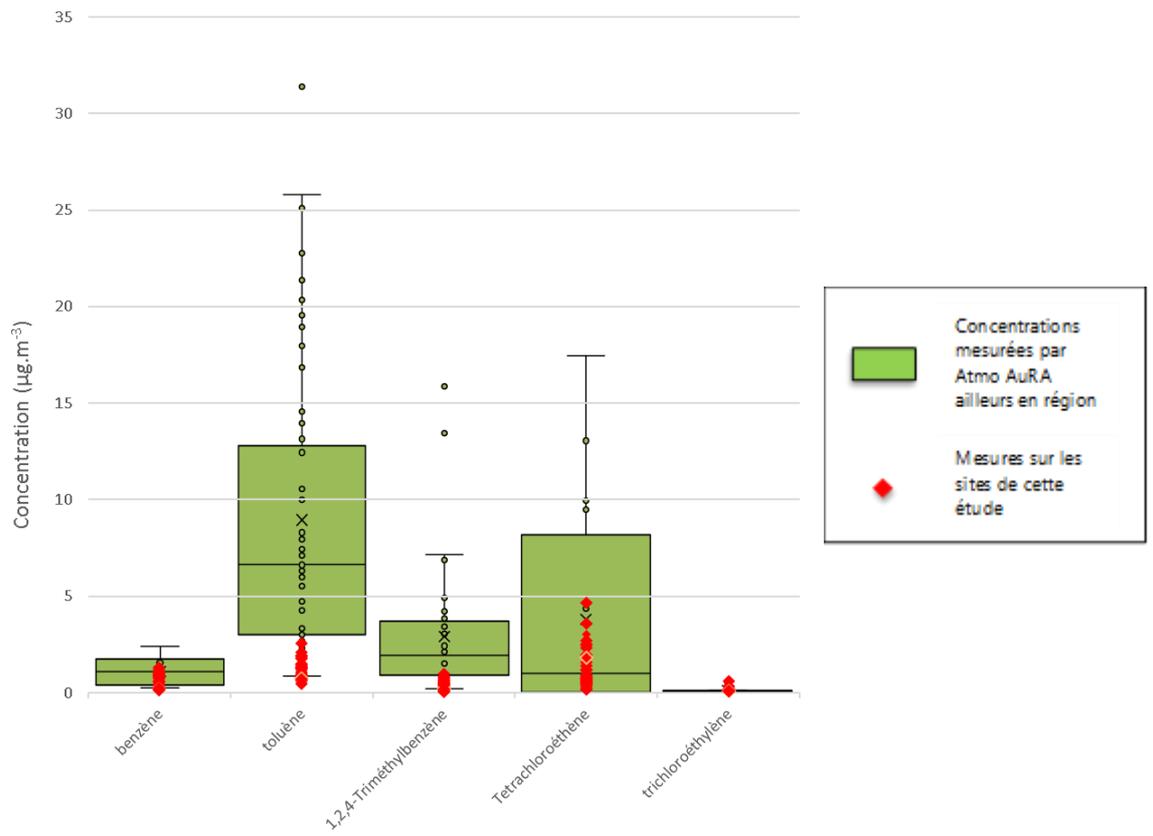
Figure 24 : Comparaison des concentrations sur les sites d'étude avec celles mesurées par tubes sur des sites de type « fond urbain » ailleurs en région Auvergne-Rhône-Alpes

<sup>4</sup> : [http://document.environnement.brussels/opac\\_css/elecfile/Air\\_40.pdf](http://document.environnement.brussels/opac_css/elecfile/Air_40.pdf)



En comparaison avec d'autres sites de la région avec un profil « urbain », les mesures de cette étude présentent des concentrations dans les mêmes gammes de valeurs pour quatre des cinq composés investigués (cette comparaison n'ayant pu être réalisée que pour les composés dont nous disposons de suffisamment de données): le benzène, le toluène, le 1,2,4 triméthylbenzène et le trichlororéthylène. En revanche, pour **le tétrachloroéthylène, tous les sites d'étude présentent des concentrations supérieures à la grande majorité de celles retrouvées sur d'autres sites de même typologie sur le territoire.**

Figure 25 : Comparaison des concentrations sur les sites d'étude avec celles mesurées par tubes sur des sites de type « proximité industrielle » ailleurs en région « Auvergne-Rhône-Alpes »



En revanche, si l'on compare ces mesures avec des concentrations retrouvées sur des sites de type « proximité industrielles », la conclusion n'est pas la même : tous les sites de cette étude, même ceux se situant dans des environnements industriels, présentent des concentrations inférieures aux autres sites de la région influencés par l'industrie.

Si l'on compare maintenant les mesures réalisées par canister sur les deux sites de référence (Cluses et Passy) avec d'autres mesures par canister réalisées ailleurs en région, on remarque que les concentrations des deux sites de référence sont comprises dans la même gamme de valeurs pour la majorité des composés.

Figure 26 : Comparaison des concentrations sur les sites de référence (Cluses et Passy) avec celles mesurées par canisters sur des sites de type « fond urbain » ailleurs en région Auvergne-Rhône-Alpes

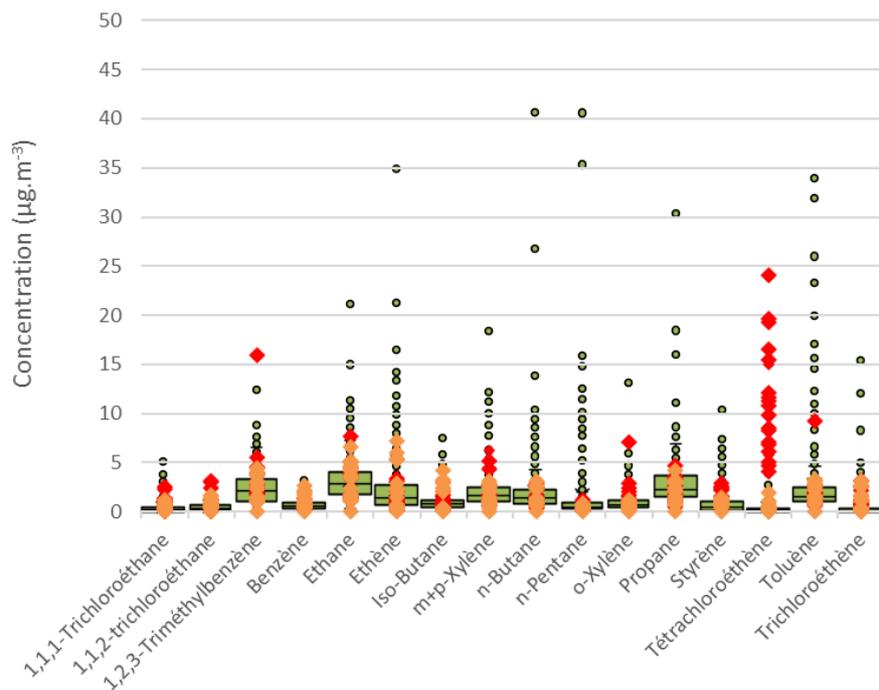
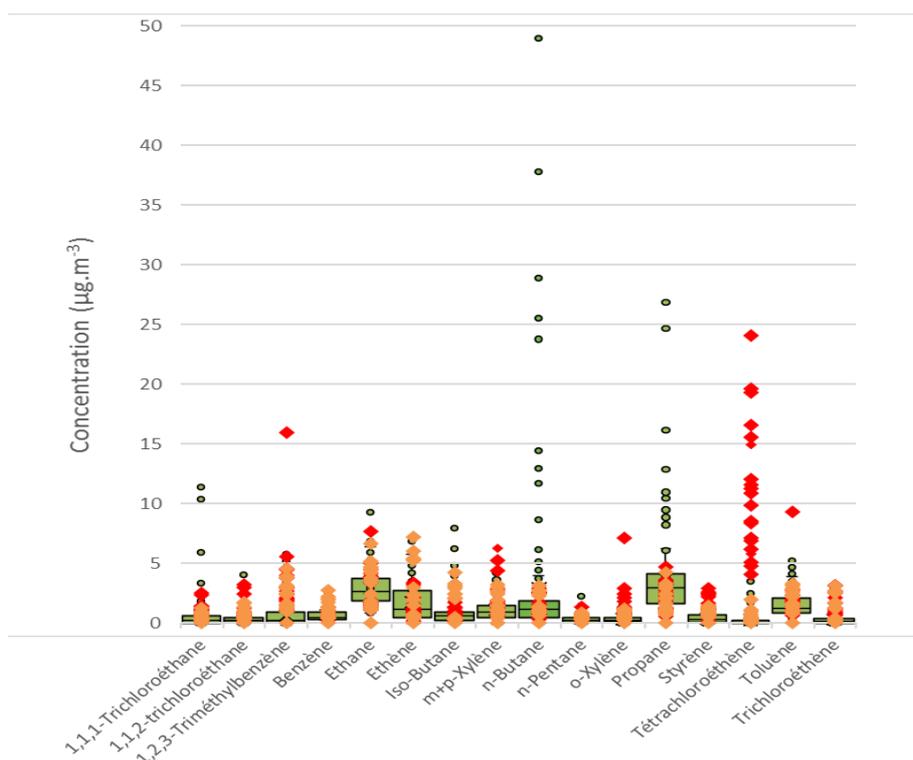


Figure 27 : Comparaison des concentrations sur les sites de référence (Cluses et Passy) avec celles mesurées par canisters sur des sites de type « proximité industrielle » ailleurs en région AuRA



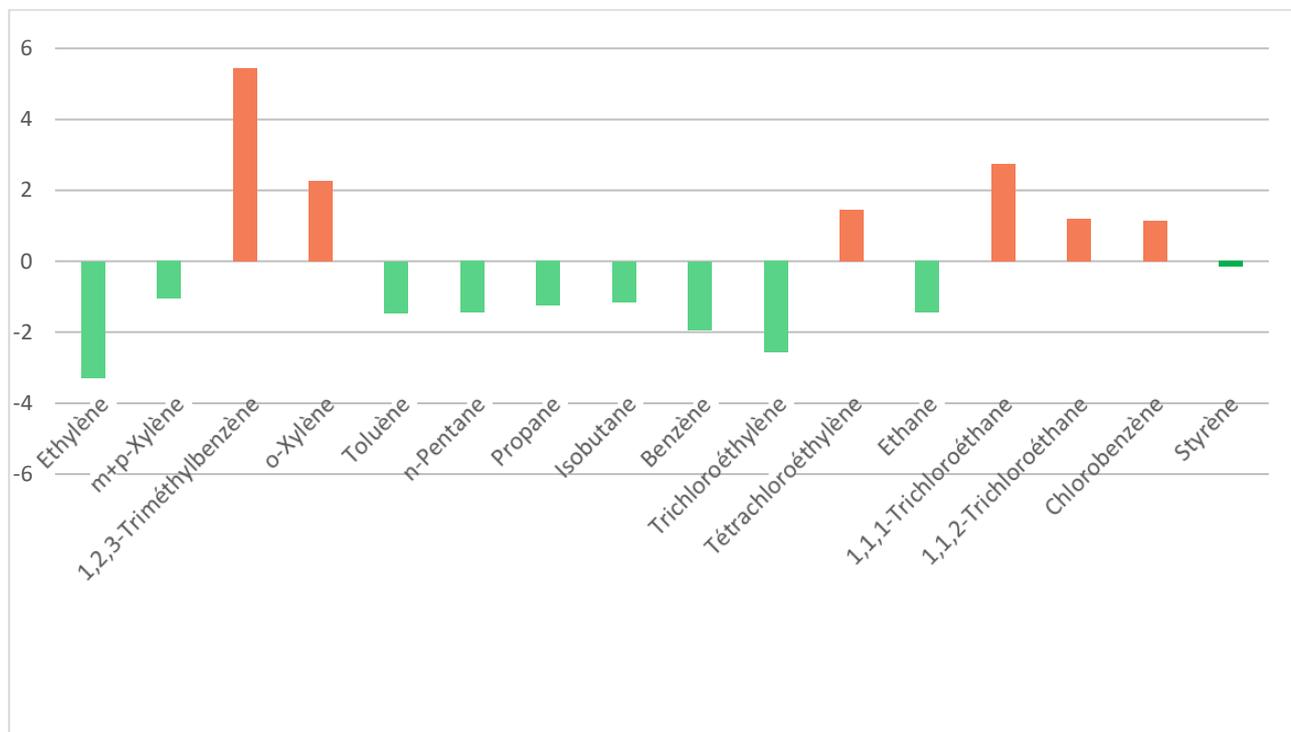
**Le tétrachloroéthylène présente, là encore, des valeurs plus élevées que sur les autres sites de la région Auvergne-Rhône-Alpes.** Pour le m-p xylène, le o-xylène, 1,2,3 triméthylbenzène et le styrène, les niveaux sont légèrement plus élevés que les valeurs moyennes retrouvées ailleurs en région. Ces concentrations plus élevées que la moyennes ne sont néanmoins relevées seulement sur le site de Cluses et pas sur celui de Passy qui présente des valeurs similaires à celles mesurées ailleurs en région. Ces observations peuvent être faites aussi bien pour les deux types de sites : ce sont les mêmes composés qui ressortent par rapport aux autres mesures réalisées en zone urbaine qu'à proximité directe des industries.

### 3.4 Quelle évolution par rapport à l'étude de 2012 ?

Un des objectifs de cette étude était d'évaluer l'impact des changements opérés ces dernières années dans le secteur industriel du décolletage (évolutions réglementaires, nouvelles pratiques ou activités, ...) sur les concentrations de composés organiques volatils mesurés en air ambiant sur le territoire de la vallée de l'Arve. La même méthodologie qu'en 2012 a été employée afin de rendre les résultats le plus comparables, néanmoins il s'agit uniquement de deux campagnes ponctuelles, avec des conditions météorologiques différentes.

Il est néanmoins possible et intéressant de réaliser des comparaisons entre les deux études. La figure suivante présente ainsi les facteurs calculés entre les concentrations moyennes mesurées sur le site de référence 17 (site de Cluses) commun aux deux études.

Figure 28: Facteur de réduction ou d'augmentation des concentrations entre 2012 et 2019

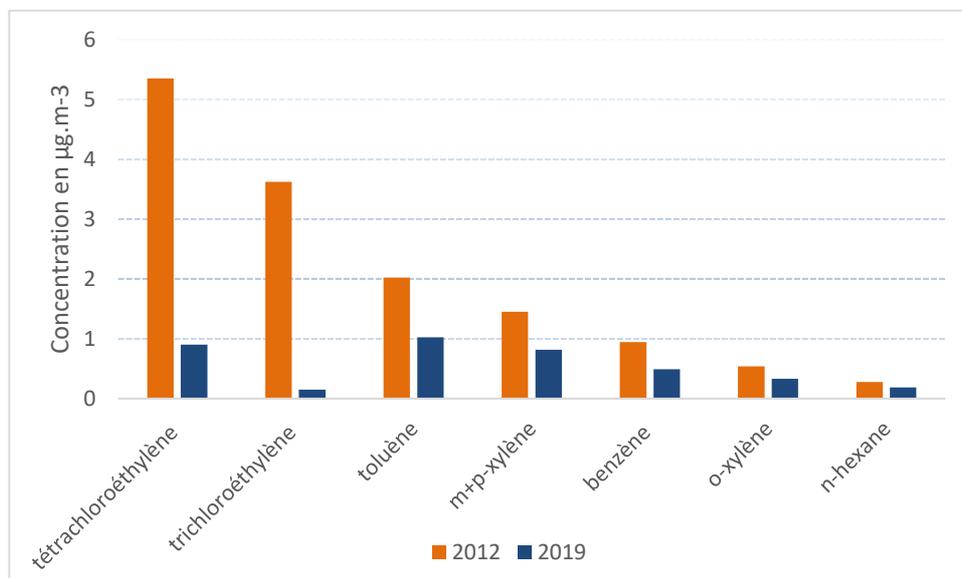


Pour plus de la moitié des composés, les concentrations mesurées cette année sont plus faibles qu'en 2012. La moyenne des concentrations en éthylène mesurées sur le site sont par exemple 3 fois plus faibles que dans l'étude précédente.

Cependant, pour certains composés dont quelques chlorés, les concentrations mesurées sont plus importantes cette année. Le 1,2,3 triméthylbenzène voit notamment sa concentration multipliée par 5 entre 2012 et 2019. On note également que si on observe une diminution des concentrations pour le trichloroéthylène, on observe une augmentation pour le tétrachloroéthylène sur ce site.

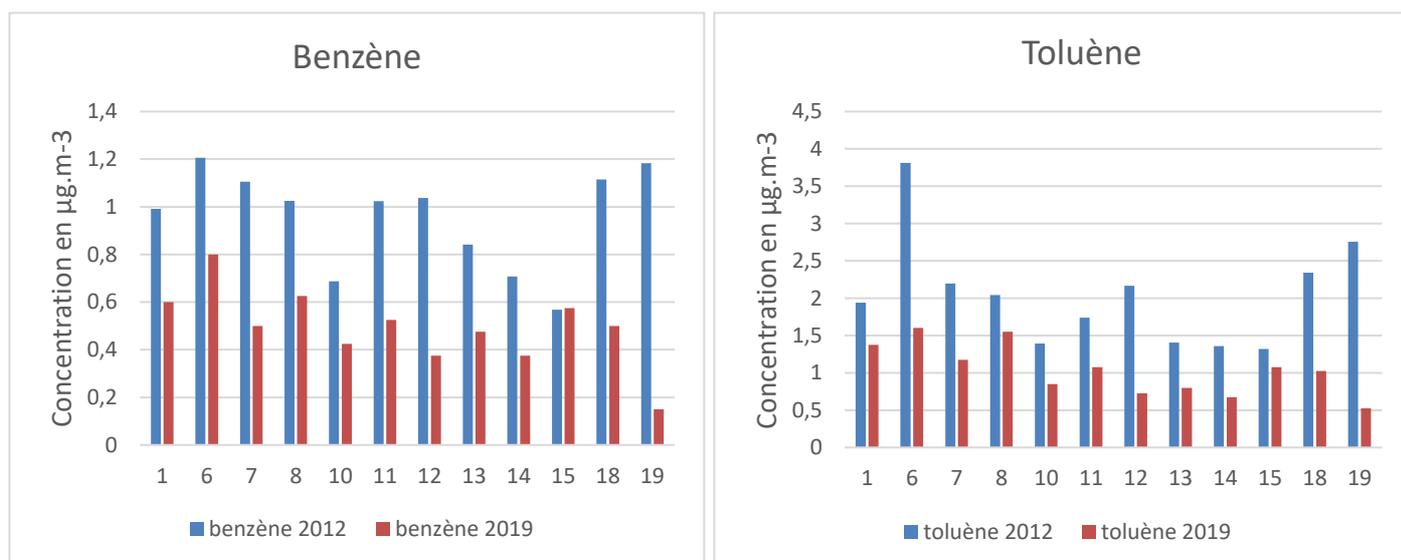
Sur les concentrations moyennes des 12 sites communs aux deux études, on peut voir que le benzène et le toluène ont diminué de 45% entre les deux campagnes (cf. Figure 29), ceci est de l'ordre de grandeur de l'évolution des concentrations de benzène de 2012 à 2019 au niveau régional. En revanche, **pour les composés chlorés, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène, les concentrations moyennes de l'étude de 2019 sont nettement inférieures à celles de 2012 : baisse de 83% pour le tétrachloroéthylène et 96% pour le trichloroéthylène.**

Figure 29 : Comparaison de la concentration moyenne annuelle estimée en 2012 et en 2019 sur les sites communs



La comparaison de la moyenne des sites par polluant permet également de voir si l'évolution des concentrations entre la campagne de 2012 et celle de 2019 est la même pour sur tous les secteurs de l'étude et pour l'ensemble des polluants ou s'il y a des spécificités.

Figure 30 : Comparaison site par site des concentrations de benzène (à gauche) et toluène (à droite) en 2012 et 2019



Sur les 12 sites communs, le benzène et le toluène évoluent de façon semblable avec une diminution entre l'ancienne et la présente étude. On retrouve les mêmes variations entre les deux études sur l'ensemble des sites. Le site 15 situé à Scionzier dans un quartier résidentiel se différencie tout de même des autres par une

variation très faible : pas de différence pour le benzène et une très faible diminution pour le toluène. Les sites 12 et 18 présentent les diminutions les plus importantes (plus de 50% de diminution) pour ces deux composés.

Figure 31 : Comparaison site par site des concentrations de m-p xylène (à gauche) et o-xylène (à droite) en 2012 et 2019

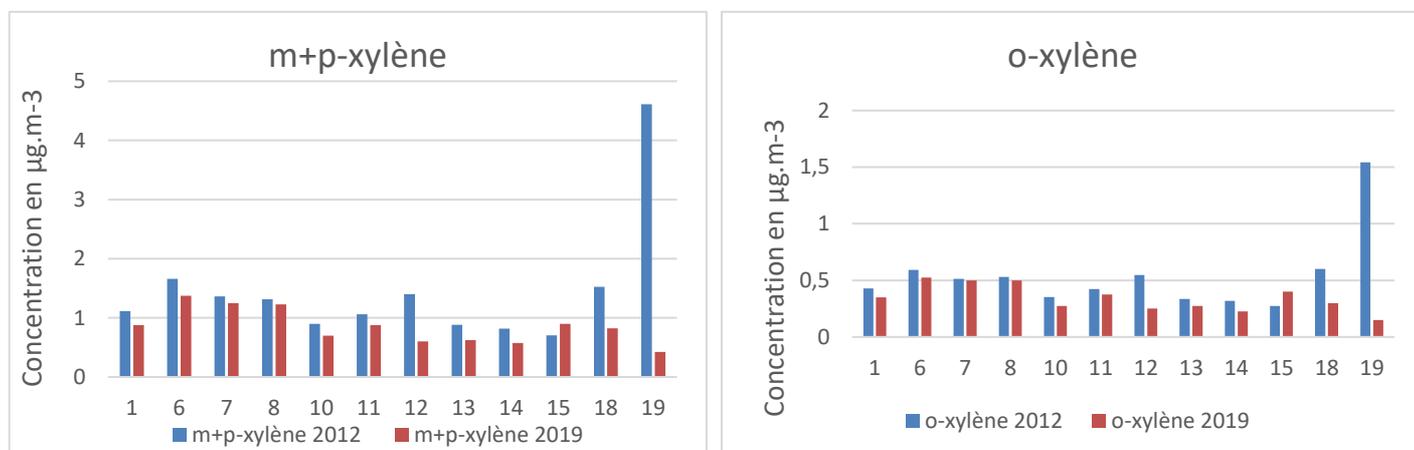
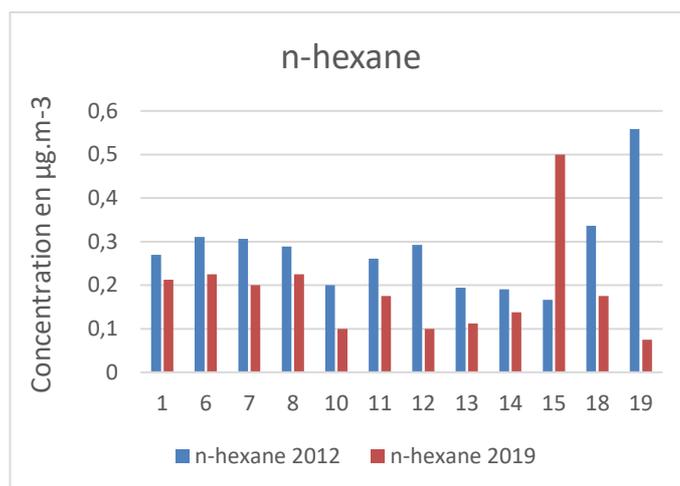
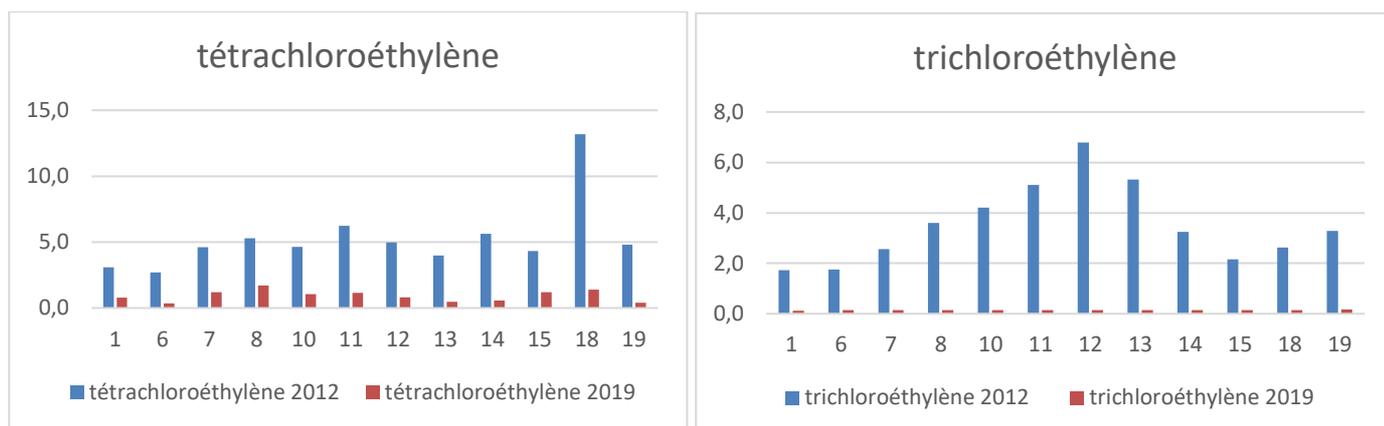


Figure 32 : Comparaison site par site des concentrations de n-hexane en 2012 et 2019



Pour les composés précurseurs d’ozone, on remarque également une baisse globale des concentrations entre 2012 et 2019 mais moins marquée que pour le benzène et le toluène. Là encore, le site 15 se démarque avec des niveaux plus importants mesurés en 2019 par rapport à 2012 pour les trois composés, effet particulièrement marqué pour le n-hexane avec des concentrations doublées par rapport à l’étude précédente. Le site 19 présente de nouveau la diminution la plus importante, seule la campagne estivale est disponible. Il est donc difficile de conclure.

Figure 33 : Comparaison site par site des concentrations de tétrachloroéthylène (à gauche) et trichloroéthylène (à droite) en 2012 et 2019

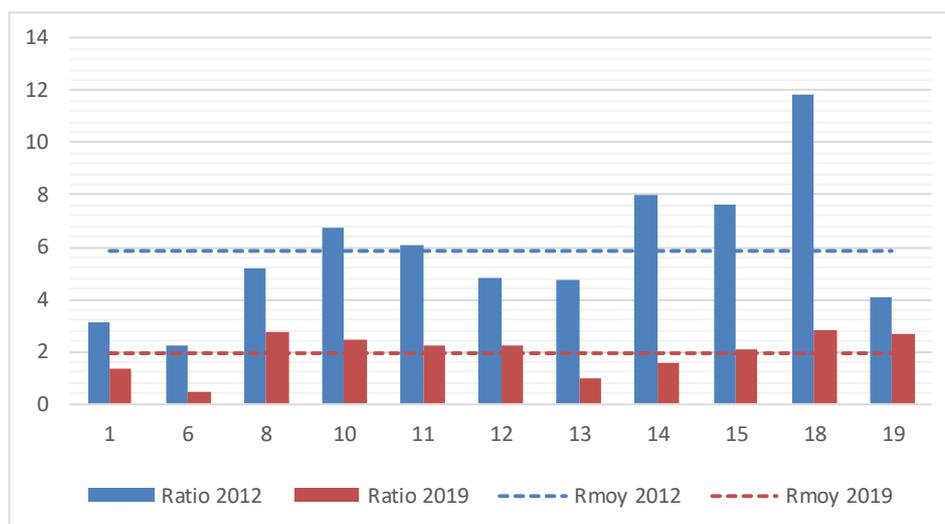


Pour les composés chlorés, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène, on observe le même phénomène que pour les autres types de composés mais beaucoup plus marqué et ce, sur l'ensemble des sites communs aux deux études. Si les concentrations pour ces composés étaient élevées en 2012, **elles sont jusqu'à 98% plus faibles en 2019**. Pour le trichloroéthylène, les concentrations relevées sont presque toujours inférieures à la limite de quantification. A l'inverse des autres composés, il ne semble pas y avoir de différence entre les secteurs de l'étude, on observe cette évolution sur l'ensemble des sites.

Les périodes d'échantillonnage étaient différentes sur les deux études, avec des températures nettement supérieures en 2019, Il est donc difficile de comparer directement les concentrations mesurées sur les deux études.

Pour s'affranchir de ce biais de mesure et pouvoir conclure sur une évolution entre les mesures de 2012 et celles de 2019, il est possible de comparer les ratios entre deux composés. En effet, il est ici supposé que si des variations de concentrations sont uniquement dues aux conditions météorologiques, les ratios entre tous les composés ne devraient pas changer d'une année à l'autre. En revanche, si des changements de pratiques industrielles ont eu lieu, entraînant une évolution des émissions, les ratios entre des composés de différentes familles chimiques, associés à des usages et donc des secteurs industriels différents, sont susceptibles de varier. Les ratios tétrachloroéthylène (traceur du décolletage en 2012) sur benzène peuvent ainsi nous renseigner sur un changement dans les pratiques industrielles du secteur.

Figure 34: Ratios tétrachloroéthylène/benzène sur chaque site



Le graphique ci-dessus présente des résultats intéressants. Les ratios tétrachloroéthylène/benzène sont nettement inférieurs en 2019, illustrant une baisse bien plus prononcée en tétrachloroéthylène qu'en benzène

(déjà vu sur les figures précédentes). Les sites 1, 6, 13 et 14 sont des sites de fond urbain sur le pourtour de la zone étudiée, en 2012 le ratio tétrachloroéthylène/benzène pour ces sites était supérieur à 2, voire jusqu'à 8 pour le site 14 montrant un impact de l'activité de décolletage sur ces zones. En 2019 ce ratio est proche de 1 sur ces sites, voire même inférieur à 1 sur le site 6, montrant une influence moindre de l'activité sur ces sites.

Les sites 13,14,15 et 18, situés côté est diminuent de 80% alors que les sites 10,11, et 12 (côté Marnaz) enregistrent une baisse un peu plus faible.

## 4 Conclusions

Cette étude fait suite à un premier travail réalisé en 2012. Il était alors question d'obtenir un premier état des lieux des concentrations en Composés Organiques Volatils dans la vallée de l'Arve en lien avec l'industrie du décolletage fortement implanté sur ce territoire. Les résultats de cette première étude ayant mis en évidence une réelle problématique concernant les composés chlorés (tétrachloroéthylène et trichloroéthylène) il convenait plusieurs années après d'établir une nouvelle évaluation des concentrations en COV sur ce même territoire.

Des mesures de composés organiques volatils ont ainsi été réalisées sur le secteur de la vallée de l'Arve sur une période hivernale et une période estivale d'un mois chacune pendant l'année 2019. Deux méthodes différentes ont été utilisées, des prélèvements par canister de durée 24 heures tous les 3 jours sur deux sites de référence : Cluses et Passy et des prélèvements par tubes passifs de deux semaines en continu sur 23 sites répartis dans la vallée. Ces mesures permettent de dresser un nouvel état des lieux des concentrations de COV dans la vallée et d'évaluer l'évolution depuis 2012.

→ Dans un premier temps, les mesures réalisées dans le cadre de cette étude **montrent des niveaux relativement bas sur tous les sites d'étude**, les moyennes ne dépassant pas les  $1,3 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour l'ensemble des composés mesurés. Le **toluène, le tétrachloroéthylène, le m-p xylène et le benzène présentent des concentrations plus élevées que les autres composés** en moyenne sur les sites d'étude. Néanmoins d'autres composés, et notamment **l'acétate de butyl et la méthyléthylcétone**, présentent quelques valeurs ponctuelles plus élevées.

Que ce soit sur les sites de référence, Cluses et Passy, ou sur les 23 autres sites, les niveaux de COV relevés **sont globalement plus élevés en hiver qu'en été**. Néanmoins c'est sur la période estivale que quelques valeurs atypiques élevées sont enregistrées.

→ La technique de mesure ainsi que les composés analysés étant différents, des conclusions distinctes mais complémentaires peuvent être ajoutées à partir des mesures sur les deux sites de référence de Cluses et Passy. **Ces deux sites présentent des profils très différents en termes de composés organiques.**

Sur le site de Cluses, les niveaux mesurés sont globalement bas (inférieurs à  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) sauf pour le tétrachloroéthylène qui dépasse les  $24 \mu\text{g.m}^{-3}$  en hiver et  $19 \mu\text{g.m}^{-3}$  en été pour une moyenne annuelle de  $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Pour le site de Passy, les concentrations sont plus homogènes bien que les composés de la famille des hydrocarbures (éthène, éthane, pentane, butane, propane) se distinguent des autres par leurs valeurs légèrement plus élevées. Le composé pentane a été mesuré à des valeurs extrêmes sur la deuxième quinzaine de la campagne estivale, aucune conclusion n'ayant pu être établie quant à ces mesures. Le site de Cluses se trouvant au milieu d'une zone d'activités industrielles quand celui de Passy se situe dans une zone résidentielle, ces profils montrent que les deux sites ne sont pas influencés par les mêmes sources.

→ Les concentrations relevées ont pu être comparées aux valeurs réglementaires lorsqu'elles existent et également aux concentrations mesurées dans d'autres secteurs de la région Auvergne-Rhône-Alpes. Seul le

benzène dispose d'une valeur réglementaire avec un objectif de qualité de  $2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en moyenne annuelles. **Les niveaux relevés sont nettement inférieurs à ce seuil, ils sont également légèrement inférieurs aux niveaux mesurés en surveillance continue sur le site urbain de Grenoble les Frênes.**

**Concernant le tétrachloroéthylène, les niveaux mesurés sont nettement en deçà de la valeur guide OMS de  $250\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  sur un an**<sup>5</sup>. Néanmoins on peut noter que comparativement aux autres mesures de tétrachloroéthylène réalisées en Auvergne-Rhône-Alpes, la présence de ce composé dans la vallée est toujours avérée mais moins prononcée qu'en 2012. Dans une moindre mesure, d'autres composés sont présents à des concentrations supérieures à celles relevées sur d'autres sites du territoire, comme c'est le cas pour les composés m-p xylène, le o-xylène, 1,2,3 triméthylbenzène et styrène (résultat constaté uniquement sur le site de référence de Cluses).

→ La comparaison des moyennes annuelles calculées en 2012 et en 2019 a pu être effectuée sur les sites communs aux deux études. **Celle-ci montre une baisse généralisée pour les composés communs** aux deux études, **cette baisse étant davantage marquée pour les composés chlorés que pour les autres familles.** En effet, sur les concentrations moyennes des 12 sites communs aux deux études, on peut voir que le benzène et le toluène ont diminué de 45% entre les deux campagnes, ceci est de l'ordre de grandeur de l'évolution des concentrations de benzène de 2012 à 2019 au niveau régional. En revanche, **pour les composés chlorés, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène, les concentrations moyennes de l'étude de 2019 sont nettement inférieures à celles de 2012 : baisse de 83% pour le tétrachloroéthylène et 96% pour le trichloroéthylène**, ce dernier composé étant inférieur à la limite de quantification sur la plupart des sites.

→ L'analyse spatiale des mesures révèle un changement par rapport à l'étude 2012. Le secteur de Marnaz/Scionzier, alors le point noir de l'étude, ne se distingue pas des autres secteurs, ni pour le tétrachloroéthylène, ni pour la somme de tous les COV analysés. Cette année, ce sont deux nouveaux points de mesure qui se démarquent des autres par leurs niveaux plus élevés : **le site 20 à Magland pour le tétrachloroéthylène seul et le site 22 situé dans la zone industrielle au nord de Sallanches pour la somme des COV.** En 2012, Magland n'avait pas fait l'objet de mesures.

A partir d'une classification des sites de mesures selon leur typologie, nous constatons également que les sites avec une influence industrielle présentent des niveaux plus élevés que les sites situés en zone urbaine résidentielle. Sans pouvoir distinguer l'impact de l'industrie du décolletage, la présence d'industrie à proximité semble donc tout de même influencer les niveaux en COV mesurés en air ambiant.

De manière générale, cette seconde étude présente des niveaux nettement inférieurs à l'étude de 2012, en lien avec la tendance régionale d'amélioration de la qualité de l'air sur les composés « classiques », comme le benzène. **La baisse très nette et beaucoup plus prononcée que la tendance régionale des composés chlorés, présentant des niveaux problématiques en 2012, nous permet ainsi d'identifier un impact réel du changement de pratiques opéré dans l'industrie du décolletage sur le territoire de la vallée de l'Arve.** Néanmoins la présence de tétrachloroéthylène est toujours avérée dans l'air de ce secteur, incitant à poursuivre encore les efforts.

---

<sup>5</sup> : [http://document.environnement.brussels/opac\\_css/elecfile/Air\\_40.pdf](http://document.environnement.brussels/opac_css/elecfile/Air_40.pdf)

# Annexes

## Annexe 1 : Description des sites de mesures

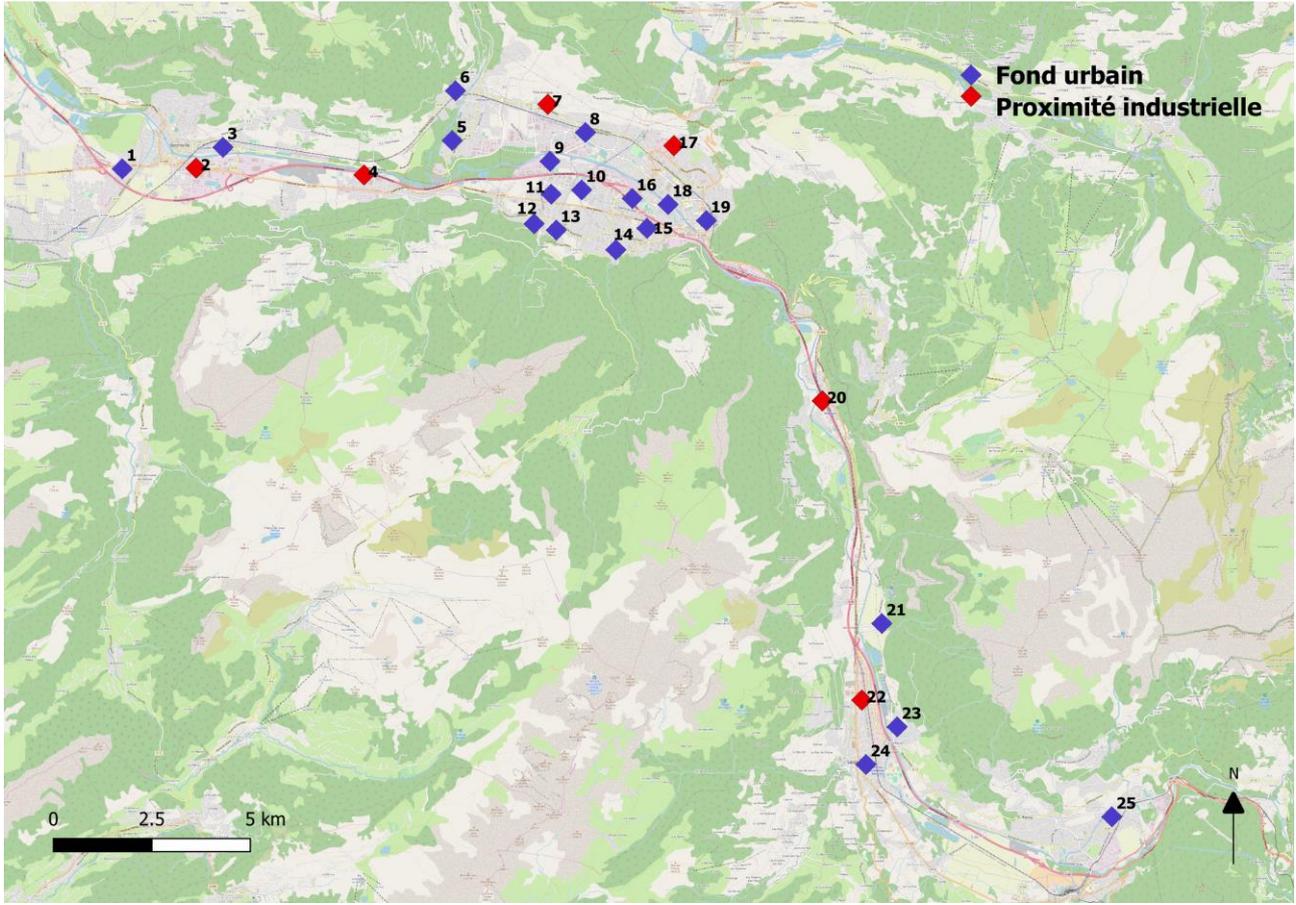
N° site	Ancien/nouve au site  N° du site en 2012	Photo du site	Typologie du site	Coordonnées GPS		Adresse
				Lat	Long	
1	Ancien  13		Fond urbain	46° 4'18.84"N	6°23'25.68"E	293 rue du Perry - BONNEVILLE
2	Nouveau		Proximité industrielle	46° 4'0.42"N	6°24'58.60"E	156 Avenue de Savoie, 74130 Bonnevill
3	Nouveau		Fond urbain	46° 4'34.03"N	6°25'18.08"E	74 Place des Droits de l'Homme, 74130 Ayse
4	Nouveau		Proximité industrielle	46° 4'6.20"N	6°28'6.76"E	138 Rue des 3 Arbres, 74130 Vougy, France
5	Nouveau		Fond périurbain	46° 4'40.37"N	6°30'14.71"E	1461 avenue du stade, 74970 Marignier
6	Ancien  10		Fond urbain	46° 5'22.27"N	6°29'55.28"E	174 avenue de la Plaine - MARIGNIER

7	Ancien 8		Proximité industrielle	46° 5'6.19"N	6°31'44.26"E	Allée du terraillet - THYEZ
8	Ancien 20		Fond urbain	46° 4'48.43"N	6°32'28.54"E	1051 avenue Louis Coppel - THYEZ
9	Nouveau		Fond urbain	46° 4'24.31"N	6°31'41.54"E	69 rue des Chartreux, Marnaz
10	Ancien 6		Fond urbain	46° 4'3.10"N	6°32'24.71"E	504 rue du collège - MARNAZ
11	Ancien 12		Fond urbain	46° 4'0.04"N	6°31'46.74"E	Angle de la rue du Faucigny et de l'impasse des Begonias - MARNAZ
12	Ancien 11		Fond urbain	46° 3'36.22"N	6°31'31.22"E	101 rue de la Chapelle - MARNAZ
13	Ancien 5		Fond urbain	46° 3'28.65"N	6°31'54.04"E	134 rue de la Poterie - MARNAZ

14	Ancien 1		Fond urbain	46° 3'17.21"N	6°33'6.21"E	36 rue du Crétet - SCIONZIER
15	Ancien 2		Fond urbain	46° 3'55.339"N	6°33'41.385"E	Allée des Rosiers - SCIONZIER
16	Nouveau		Fond urbain	46° 3' 56.217"N	6° 33' 22.703"E	82 allée des Bouleaux, Scionzier
18	Ancien 3		Fond urbain	46° 3'45.97"N	6°34'12.55"E	25 rue de Messy - CLUSES
19	Ancien 4		Fond urbain	46° 3'34.35"N	6°34'49.11"E	4 rue de l'Hôtel de Ville, Cluses
20	Nouveau		Proximité industrielle	46° 1'8.38"N	6°37'15.37"E	57 avenue du Val d'Arve, 74300 Magland
21	Nouveau		Fond périurbain	45° 58' 3.251"	6° 38' 18.216"	293 Chemin de la Perrière, 74700 Sallanches

22	Nouveau		Proximité industrielle	45°56'49.93" N	6°37'51.90"E	103 rue du 8 mai 1945, 74700 Sallanches
23	Nouveau		Fond urbain	45°56'38.65"N	6°38'34.61"E	Route des Clodras, 74700 Sallanches
24	Nouveau		Fond urbain	45°56'12.06" N	6°38'6.51"E	79 rue du Faucigny, 74700 Sallanches
17 Canister 1	Ancien		Fond urbain	46° 4'28.60"N	6°34'10.83"E	750 avenue de Colomby - CLUSES
25 Canister 2	Nouveau		Fond urbain	45°55'23.19"N	6°42'55.12"E	Allée du Clos Blanc - Passy

## Annexe 2 : Carte des sites de mesure avec leur influence



## Annexe 3 : Liste des composés analysables par tube passif (laboratoire Radiello)

D2

Edition 02/2004



Débits de piégeage à 25°C (298 K) et 1013 hPa

	débit ml·min <sup>-1</sup>	étendue de linéarité µg·m <sup>-3</sup> ·min	incertitude à 2σ %	notes
acétone	77	10.000-600-108	7,0	a
acétonitrile	73	10.000-6-10 <sup>6</sup>	8,2	b
acrylonitrile	75	1.000-50-10 <sup>6</sup>	2,2	
alcool benzylique	37	1.000-800-10 <sup>6</sup>	6,5	
amyle acétate	52	1.000-800-10 <sup>6</sup>	3,4	
benzène	80	500-500-10 <sup>6</sup>	1,8	
bromochlorométhane	70	50.000-1.000-10 <sup>6</sup>	1,4	
butanol	74	1.000-500-10 <sup>6</sup>	5,0	
sec-butanol	64	1.000-300-10 <sup>6</sup>	5,2	
ter-butanol	62	1.000-300-10 <sup>6</sup>	5,5	
butyl acétate	60	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	3,0	
2-butoxyéthanol	56	1.000-100-10 <sup>6</sup>	5,7	
2-butoxyéthyl acétate	41	1.000-100-10 <sup>6</sup>	5,5	
cyclohexane	54	500-500-10 <sup>6</sup>	4,5	
cyclohexanone	68	5.000-120-10 <sup>6</sup>	4,2	
cyclohexanol	54	5.000-120-10 <sup>6</sup>	4,5	
chlorobenzène	68	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	3,6	
chloroform	75	100.000-60-10 <sup>6</sup>	9,7	a
n-décane	43	500-1.000-10 <sup>6</sup>	1,1	
diacéton alcool	43	500-1.000-10 <sup>6</sup>	4,5	
1,4-dichlorobenzène	51	1000-1.000-10 <sup>6</sup>	7,7	
1,2-dichloroéthane	77	1000-500-10 <sup>6</sup>	8,2	
1,2-dichloropropane	66	500-250-10 <sup>6</sup>	4,5	
dichlorométhane	90	500-60-10 <sup>6</sup>	8,7	
N,N-diméthylformamide	82	1000-200-10 <sup>6</sup>	14,5	c
1,4-dioxane	68	1000-600-10 <sup>6</sup>	5,5	
n-dodécane	8	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	4,7	
n-heptane	58	5.000-1.500-10 <sup>6</sup>	3,0	
n-hexane	66	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	2,5	
1-hexanol	52	5.000-120-10 <sup>6</sup>	5,5	
éthanol	102	10.000-500-10 <sup>6</sup>	7,5	a-b
éthyl ether	78	5.000-500-10 <sup>6</sup>	12,0	a
éthyl acétate	78	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	1,5	
éthylbenzène	68	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	2,4	
2-éthyl-1-hexanol	43	5.000-500-10 <sup>6</sup>	10,1	
2-éthoxyéthanol	55	500-50-10 <sup>6</sup>	6,7	b
2-éthoxyéthyl acétate	54	10.000-100-10 <sup>6</sup>	2,5	
éthyl-ter-butyl ether (ETBE)	61	500-200-10 <sup>6</sup>	3,0	
isobutanol	77	1.000-300-10 <sup>6</sup>	2,5	
isobutyl acétate	63	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	5,2	
isooctane	55	500-1.000-10 <sup>6</sup>	3,2	
isopropanol	52	10.000-400-10 <sup>6</sup>	12,0	b
isopropyl acétate	66	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	9,9	
isopropylbenzène	58	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	2,7	
limonène	43	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	10,0	
méthanol	125	10.000-250-10 <sup>6</sup>	9,2	a-b
méthyl acétate	80	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	12,0	
méthyl-ter-butylether (MTBE)	65	500-200-10 <sup>6</sup>	2,5	
méthylcyclohexane	66	1.000-1.000-10 <sup>6</sup>	6,5	



radiello a été breveté par FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI-IRCCS  
 Centro de Recherches Environnementales - via Svitovani, 16 - I-35127 PADOVA  
 tel. 0039 0498 064 511 fax 0039 0498 064 555 e-mail: ferrp@ferp.it



	débit ml·min <sup>-1</sup>	étendue de linéarité µg·m <sup>-3</sup> ·min	incertitude à 2σ %	notes
méthylcyclopentane	70	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	2,5	
méthyléthylcétone	79	1.000-500·10 <sup>6</sup>	1,6	
méthylisobutylcétone	67	1.000-250·10 <sup>6</sup>	8,7	
méthyl méthacrilate	68	1.000-500·10 <sup>6</sup>	2,5	
2-méthylpentane	70	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	2,5	
3-méthylpentane	70	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	2,5	
2-méthoxyéthanol	35	5.000-100·10 <sup>6</sup>	11,0	<b>b</b>
2-méthoxyéthyl acétat	56	2.000-100·10 <sup>6</sup>	3,0	
1-méthoxy-2-propanol	55	1.000-350·10 <sup>6</sup>	6,0	
1-méthoxy-2-propyl acétate	60	2.000-350·10 <sup>6</sup>	6,2	
naphthalène	25	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	7,0	
n-nonane	48	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	5,4	
n-octane	53	500-1.000·10 <sup>6</sup>	3,2	
pentane	74	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	1,9	
α-pinène	53	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	7,0	
propyl acétate	65	500-1.000·10 <sup>6</sup>	7,5	
propylbenzène	57	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	2,9	
styrène	61	1.000-500·10 <sup>6</sup>	3,0	
tétrachloroéthylène	59	10.000-500·10 <sup>6</sup>	2,5	
tétrachlorure de carbone	67	100.000-60·10 <sup>6</sup>	9,0	
tétrahydrofurane	74	2.000-250·10 <sup>6</sup>	11,0	<b>b</b>
toluène	74	500-1.000·10 <sup>6</sup>	1,5	
1,1,1-trichloroéthane	62	5.000-1.000·10 <sup>6</sup>	5,5	
trichloroéthylène	69	5.000-1.000·10 <sup>6</sup>	2,4	
1,2,4-triméthylbenzène	50	500-1.000·10 <sup>6</sup>	6,6	
n-undécane	24	1.000-1.000·10 <sup>6</sup>	10,0	
m-xylène	70	500-1.000·10 <sup>6</sup>	2,5	
o-xylène	65	500-1.000·10 <sup>6</sup>	2,5	
p-xylène	70	500-1.000·10 <sup>6</sup>	2,5	

## Annexe 4 : Liste des composés analysables après prélèvements par canister par Atmo Auvergne-Rhône-Alpes

Liste des composés analysables par canister	
éthane	1,2-dichloroéthane
éthylène	1,1,1-Trichloroéthane
propane	benzène
propène	Tétrachlorométhane
isobutane	Cyclohexane
n-butane	Trichloroéthylène
acétylène	iso-octane
trans-2-butène	n-heptane
1-butène	1,1,2-trichloroéthane
CVM (chlorure de vinyle)	toluène
cis-2-butène	octane
isopentane	Tétrachloroéthylène
n-pentane	chlorobenzène
1,3-butadiène	éthylbenzène
1,1-dichloroéthylène	m+p-xylène
trans-2-pentène	styrène
1-pentène	o-xylène
cis-2-pentène	Cumène
1,1-dichloroéthane	m-éthyltoluène
isoprène	1,3,5-triméthylbenzène
1-hexène	1,2,4-triméthylbenzène
1,2-dichloroéthylène	1,4-Dichlorobenzène
n-hexane	Limonene
Trichloromethane	1,2,3-triméthylbenzène

## Annexe 5 : Données sur les sites de référence

### A. Données sur le site de Cluses (site n°17)

date	Iso-Butane	n-Butane	Ethane	Ethène	Propane	1,2,3-Triméthylbenzène	Benzène	m+p-Xylène	Tétrachloroéthène	Toluène	Trichloroéthène	Styrène	o-Xylène	n-Pentane	1,1,1-Trichloroéthane	1,1,2-trichloroéthane	SOMME
16/02/2019	1,35	2,46	5,03	3,36	3,55	1,88	1,04	2,78	16,54	1,95	3,12	1,08	0,40	0,45	1,39	0,33	46,71
19/02/2019	1,01	1,71	4,13	2,08	2,49	1,99	0,94	5,20	10,82	1,87	1,64	0,87	0,62	0,33	0,55	0,39	36,65
22/02/2019	0,94	1,78	4,24	2,10	3,53	2,02	0,91	6,26	14,96	1,84	1,70	1,04	0,84	0,36	0,61	0,33	43,45
25/02/2019	1,25	2,58	7,63	3,17	4,66	2,07	1,33	4,36	24,06	2,75	2,68	1,43	0,71	0,69	0,61	0,50	60,49
28/02/2019	0,77	1,52	3,39	1,18	1,92	1,80	0,62	1,59	11,24	1,11	1,15	0,69	2,91	0,27	0,28	0,61	31,04
03/03/2019	0,48	1,04	3,88	0,83	2,16	1,47	0,52	0,57	4,76	0,77	0,33	0,61	7,10	0,24	0,22	0,22	25,18
06/03/2019	0,92	1,23	3,84	1,13	2,36	15,92	0,58	1,85	19,30	9,29	2,52	0,95	1,32	0,33	0,33	0,50	62,39
09/03/2019	0,72	1,47	4,45	1,57	2,71	2,42	0,68	1,23	7,10	1,64	1,26	1,26	1,19	0,42	0,50	0,45	29,07
12/03/2019	1,74	2,92	3,79	1,04	3,33	1,99	0,62	1,10	8,55	1,22	1,64	0,26	0,79	1,29	0,22	0,06	30,55
15/03/2019	0,43	0,70	3,69	1,21	1,74	1,06	0,62	0,62	4,07	0,65	0,33	0,48	0,84	0,18	0,06	0,06	16,72
08/06/2019	0,14	0,34	1,71	0,19	0,55	2,95	0,26	0,62	8,34	0,77	0,93	1,60	1,15	0,24	1,00	0,89	21,66
11/06/2019	0,39	0,77	1,73	0,54	1,10	5,53	0,42	1,19	6,13	2,33	1,21	1,17	2,12	0,30	1,22	0,67	26,81
14/06/2019	0,41	0,94	1,88	0,56	1,08	4,42	0,39	1,59	12,06	1,72	3,12	2,17	2,42	0,39	1,11	0,67	34,93
17/06/2019	0,34	0,75	1,53	0,42	0,82	3,75	0,36	1,19	9,86	1,34	0,82	2,38	1,76	0,36	0,83	0,83	27,35
20/06/2019	0,34	0,70	1,45	0,47	1,06	3,97	0,36	1,63	19,65	1,42	2,14	1,17	0,62	0,33	0,78	0,56	36,61
23/06/2019	0,22	0,48	1,45	0,49	3,58	2,68	0,36	0,66	6,89	0,96	0,77	2,51	0,26	0,24	1,22	3,17	25,94
26/06/2019	0,55	1,18	1,51	0,57	1,28	4,55	0,45	1,81	11,58	2,07	0,66	2,34	0,66	0,48	1,39	1,28	32,35
29/06/2019	0,36	0,92	1,32	1,02	1,24	2,91	0,55	1,37	15,51	1,61	1,10	2,90	0,53	0,51	2,33	3,00	37,18
02/07/2019	0,27	0,80	1,12	0,87	1,72	2,95	0,39	1,01	5,10	1,15	0,71	2,60	0,35	0,21	2,50	2,45	24,19
05/07/2019	0,29	0,65	1,28	0,71	0,90	3,73	0,39	1,54	5,79	1,45	0,71	2,55	0,26	0,36	0,94	1,45	23,02

## B. Données sur le site de Passy (site n°25) – En µg/m<sup>3</sup>

	Iso-Butane	n-Butane	Ethane	Ethène	Propane	1,2,3-Triméthylbenzène	Benzène	m-p-Xylène	Tétrachloroéthène	Toluène	Trichloroéthène	Styrène	o-Xylène	n-Pentane	1,1,1-Trichloroéthène	1,1,2-Trichloroéthène
	3,15	3,13	5,09	7,18	3,15	1,15	2,72	2,60	0,28	3,14	3,12	0,78	1,01	0,75	0,22	0,39
19/02/19	3,02	2,65	4,68	5,40	3,02	1,62	1,75	2,95	0,41	2,83	1,64	0,95	1,15	0,57	0,39	0,33
22/02/19	2,91	2,41	5,16	5,33	2,91	1,27	2,04	2,42	0,48	2,60	1,70	0,43	0,93	0,57	0,61	0,39
25/02/19	4,24	2,72	6,63	6,01	4,24	1,46	2,21	3,17	0,48	3,21	2,68	0,69	1,19	0,72	1,22	1,00
28/02/19	3,26	2,39	4,58	5,25	3,26	1,45	1,98	2,69	0,28	2,87	1,15	0,52	0,97	0,63	0,28	0,06
03/03/19	2,45	1,40	4,18	2,32	2,45	1,29	1,01	1,06	0,41	1,30	0,33	1,39	0,44	0,36	0,89	1,61
06/03/19	2,14	1,06	3,37	1,92	2,14	1,44	0,75	1,01	0,21	1,07	2,52	1,26	0,44	0,27	0,55	0,89
09/03/19	2,45	1,33	4,44	2,96	2,45	1,15	1,14	1,01	0,14	1,30	1,26	1,21	0,40	0,33	0,39	0,78
12/03/19	2,03	1,04	3,59	1,51	2,03	1,03	0,75	0,84	0,21	0,77	1,64	0,95	0,31	0,33	0,22	0,56
15/03/19	2,01	0,89	3,73	2,37	2,01	0,95	1,01	0,62	0,07	0,96	0,33	1,08	0,31	0,30	0,78	1,34
08/06/19	0,36	1,35	2,41	2,35	1,65	2,54	1,30	1,90	1,93	3,29	0,38	1,08	1,01	0,84	0,22	0,45
11/06/19	0,36	0,89	1,76	0,57	1,02	3,80	0,58	1,50	1,10	2,22	0,22	0,69	0,71	0,42	0,22	0,50
14/06/19	0,29	0,60	1,60	0,71	0,97	2,30	0,68	1,06	0,48	1,57	0,11	0,82	0,57	0,30	0,39	0,72
17/06/19	0,43	1,11	1,83	0,69	1,19	4,50	0,52	1,45	0,69	2,33	0,16	0,95	0,88	0,45	0,28	0,33
20/06/19	0,31	0,84	1,25	0,51	0,75	2,98	0,55	1,06	0,07	1,64	0,16	0,78	0,62	0,36	0,06	0,50
23/06/19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
26/06/19	0,43	0,96	1,46	0,36	1,10	3,93	0,39	0,79	0,97	1,53	0,05	0,69	0,48	6346,66	0,33	0,67
29/06/19	0,31	0,63	1,16	0,49	0,88	3,73	0,39	1,41	0,07	1,45	0,11	0,78	0,53	4097,72	0,39	0,67
02/07/19	0,36	0,82	1,11	0,68	0,73	3,15	0,49	1,15	0,07	1,53	0,38	1,43	0,66	662,17	0,94	1,72
05/07/19	0,24	2,27	1,21	0,41	1,35	2,90	0,36	0,40	0,34	1,03	0,05	0,61	0,26	264,49	0,06	0,06

## Annexe 6 : Données sur les sites d'étude pour la campagne hivernale – En $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Benzène	1,1,1-Trichloroéthane	1,2,4-triméthylbenzène	1,2-dichloroéthane	1,4-dichlorobenzène	Acétate de Butyl	Acétone	Chlorobenzène	Dichlorométhane	Ethylbenzène	m,p-xylène	Méthyléthylcétone	n-Hexane	n-Pentane	o-xylène	Styrène	Tétrachloroéthylène	Tétrahydrofur	Toluène	Trichloroéthylène
site 01	0,95	0,2	0,5	0,1	0,1	0,15	0,3	0,1	0,3	0,35	1,05	0,4	0,3	0,8	0,45	0,3	1,15	0,1	1,75	0,15
site 02	0,85	0,2	0,5	0,1	0,1	0,2	0,25	0,1	0,3	0,4	1,15	0,45	1,15	0,7	0,5	0,3	3,6	0,1	1,5	0,15
site 03	0,9	0,2	0,55	0,1	0,1	0,35	0,25	0,1	0,3	0,45	1,55	0,55	0,3	0,7	0,65	0,3	3,05	0,1	1,8	0,2
site 04	0,95	0,2	0,45	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,95	0,35	1,05	0,35	0,25	0,55	0,45	0,3	1,4	0,1	1,35	0,2
site 05	1	0,2	0,99	0,1	0,1	0,15	0,2	0,1	0,3	0,6	2,1	0,35	0,5	1,35	0,85	0,3	2,35	0,1	2,55	0,15
site 06	1,2	0,2	0,76	0,1	0,1	0,15	0,2	0,1	0,3	0,5	1,75	0,4	0,3	0,85	0,7	0,3	0,5	0,1	1,9	0,2
site 07	0,8	0,2	0,35	0,1	0,1	0,15	0,2	0,1	0,3	0,5	1,7	0,4	0,3	0,85	0,7	0,3	1,95	0,4	1,45	0,2
site 08	1	0,2	0,86	0,1	0,1	0,1	0,25	0,1	1	0,45	1,55	0,4	0,3	0,8	0,65	0,3	2,45	0,1	1,9	0,2
site 09	1,05	0,2	0,65	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,35	0,4	1,4	0,45	0,3	0,9	0,6	0,3	2,7	0,1	1,8	0,2
site 10	0,6	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,7	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	1,2	0,1	0,8	0,2
site 11	0,85	0,2	0,5	0,1	0,1	0,15	0,25	0,1	0,5	0,35	1,1	0,4	0,25	0,5	0,5	0,3	1,75	0,1	1,3	0,2
site 12	0,55	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,25	0,1	0,8	0,2	0,65	0,3	0,1	0,35	0,25	0,3	0,75	0,1	0,7	0,2
site 13	0,75	0,2	0,35	0,1	0,1	0,1	0,25	0,1	0,45	0,25	0,8	0,3	0,15	0,4	0,35	0,3	0,75	0,1	0,95	0,2
site 14	0,55	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,25	0,1	0,35	0,2	0,7	0,25	0,2	0,25	0,3	0,3	0,65	0,1	0,75	0,2
site 15	0,9	0,2	0,65	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,75	0,35	1,15	0,4	0,8	0,5	0,55	0,3	1,6	0,1	1,25	0,2
site 16	0,95	0,2	0,55	0,1	0,1	0,15	0,2	0,1	0,35	0,35	1,15	0,3	0,3	0,65	0,5	0,3	1,9	0,1	1,35	0,25
site 18	0,8	0,2	0,45	0,1	0,1	0,2	0,25	0,1	0,65	0,35	1,05	0,5	0,25	0,5	0,4	0,3	2,1	0,1	1,25	0,2
site 19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
site 20	0,9	0,2	0,45	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,35	0,35	0,95	0,45	0,15	0,35	0,4	0,3	4,65	0,1	1,35	0,6
site 21	0,6	0,2	0,25	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,35	0,2	0,6	0,4	0,1	0,25	0,25	0,3	0,4	0,1	0,75	0,2
site 22	1,1	0,2	0,74	0,1	0,1	0,95	0,25	0,1	0,35	0,65	2,25	2	0,3	1,05	0,9	0,3	0,55	0,1	2,15	0,15
site 23	1	0,2	0,45	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,35	0,3	1,05	0,4	0,15	0,5	0,4	0,3	0,4	0,1	1,3	0,2
site 24	1,3	0,2	0,8	0,1	0,1	0,2	0,35	0,1	0,35	0,5	1,7	0,65	0,3	0,7	0,65	0,3	2,5	0,1	2,1	0,2

## Annexe 7 : Données sur les sites d'étude pour la campagne estivale – En $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	Benzène	1,1,1-Trichloroéthylène	1,2,4-triméthylbenzène	1,2-dichloroéthylène	1,4-dichlorobenzène	Acétate de Butyl	Acetone	Chlorobenzène	Dichlorométhylbenzène	m-p xylène	Méthylethylcétone	n-Hexane	n-Pentane	o-xylène	Styrène	Tétrachloroéthylène	Tétrahydrofurane	Toluène	Trichloroéthylène
1	0,25	0,125	0,2	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,7	0,3	0,125	0,5	0,25	0,15	0,45	0,05	1	0,1
2	0,2	0,15	0,15	0,05	0,05	0,15	0,075	0,05	0,15	0,6	0,25	0,15	0,45	0,25	0,15	1,95	0,05	0,8	0,1
3	0,25	0,15	0,15	0,05	0,05	0,15	0,05	0,05	0,15	0,65	0,25	0,075	0,4	0,25	0,15	0,6	0,05	0,85	0,1
4	0,2	0,15	0,15	0,05	0,05	0,175	0,05	0,05	0,15	0,45	0,2	0,075	0,35	0,2	0,15	0,35	0,05	0,75	0,1
5	0,3	0,15	0,6	0,05	0,05	0,125	0,05	0,05	0,15	1,6	0,2	0,25	0,8	0,6	0,15	0,6	0,05	1,9	0,1
6	0,4	0,15	0,35	0,05	0,05	0,25	0,075	0,05	0,15	1	0,25	0,15	0,5	0,35	0,15	0,2	0,05	1,3	0,1
7	0,2	0,15	0,15	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,2	0,25	0,1	0,45	0,3	0,15	0,45	0,05	0,9	0,1
8	0,25	0,15	0,25	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,9	0,2	0,15	0,5	0,35	0,15	0,95	0,05	1,2	0,1
9	0,2	0,15	0,1	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,55	0,2	0,075	0,35	0,2	0,15	0,85	0,05	0,85	0,1
10	0,25	0,15	0,15	0,05	0,05	0,125	0,05	0,05	0,15	0,7	0,25	0,1	0,45	0,25	0,15	0,9	0,05	0,9	0,1
11	0,2	0,15	0,15	0,05	0,05	0,125	0,05	0,05	0,15	0,65	0,25	0,1	0,4	0,25	0,15	0,55	0,05	0,85	0,1
12	0,2	0,15	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,925	0,55	0,2	0,1	0,35	0,25	0,15	0,9	0,05	0,75	0,1
13	0,2	0,15	0,1	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,45	0,2	0,075	0,3	0,2	0,15	0,2	0,05	0,65	0,1
14	0,2	0,15	0,075	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,45	0,2	0,075	0,3	0,15	0,15	0,5	0,05	0,6	0,1
15	0,25	0,15	0,25	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,65	0,3	0,2	0,35	0,25	0,15	0,8	0,05	0,9	0,1
16	0,25	0,15	0,15	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05	0,15	0,6	0,3	0,1	0,45	0,2	0,15	0,7	0,05	0,85	0,1
18	0,2	0,15	0,25	0,05	0,05	0,15	0,05	0,05	0,15	0,6	0,3	0,1	0,5	0,2	0,15	0,7	0,05	0,8	0,1
19	0,3	0,15	0,3	0,05	0,05	0,125	0,05	0,05	0,15	0,2	0,85	0,15	0,5	0,3	0,15	0,8	0,05	1,05	0,35
20	0,2	0,15	0,25	0,05	0,05	0,15	0,05	0,05	0,15	0,6	0,3	0,05	0,35	0,25	0,15	1,8	0,05	0,75	0,1
21	0,15	0,15	0,025	0,05	0,05	0,075	0,05	0,05	0,15	0,1	0,3	0,05	0,2	0,1	0,15	0,2	0,05	0,45	0,1
22	0,25	0,15	0,4	0,05	0,05	8,6	0,075	0,1	0,15	1,3	4,35	7,2	0,15	1,8	0,15	0,2	0,05	1,5	0,1
23	0,2	0,15	0,2	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05	0,15	0,1	0,5	0,3	0,3	0,2	0,15	0,2	0,05	0,7	0,1