



Association Calédonienne de Surveillance de la
Qualité de l'Air

**Etude comparative des préleveurs
ACCU / SWAM / Partisol
et des méthodes d'analyse
ICP-MS / XRF**



Rapport d'études - Août 2013

Conditions de diffusion

Scal-Air est l'association de surveillance de la qualité de l'air en Nouvelle-Calédonie. Elle a pour missions principales la surveillance de la qualité de l'air et l'information du public et des autorités compétentes, par la publication de résultats sous forme de communiqués, bulletins, rapports et indices quotidiens.

A ce titre et compte tenu de son objet statutaire à but non lucratif, Scal-Air se veut garante de la transparence de l'information concernant ses données et rapports d'études.

Toute utilisation partielle ou totale de ce document est libre, et doit faire référence à l'association Scal-Air et au titre du présent rapport.

Les données contenues dans ce rapport restent la propriété de Scal-Air.

Les données corrigées ne seront pas systématiquement rediffusées en cas de modifications ultérieures.

Scal-Air ne peut en aucune façon être tenue responsable des interprétations, travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux pour lesquels l'association n'aurait pas donné d'accord préalable.

Intervenants

- *Intervenants techniques :*
 - Supervision technique : Alexandre TCHIN
 - Assistance technique : Dominique BLANC, Jacques SANON

- *Intervenants études :*
 - Rédaction rapport / coordination : Vladimir SERAFINOWICZ
 - Tiers examens du rapport : Sylvain GLEYE
 - Approbation finale : Eric LE PLOMB

Remerciements

Scal-Air remercie tout particulièrement le professeur Tomoaki OKUDA de l'université KEIO au Japon, le LCSQA ainsi que les différentes AASQA ayant répondu à nos demandes d'informations, à savoir Air Languedoc-Roussillon, ATMOSF'air Bourgogne, Atmo Auvergne, Gwad'air, AIRAQ, Air Lorraine, ORA Guyane, Air Rhône-Alpes, ASPA, Air Pays de la Loire et Airparif pour leur contribution à la bonne réalisation de cette étude.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	5
DEFINITIONS	7
ABREVIATIONS ET SIGLES UTILISES	9
1. INTRODUCTION	11
2. PRESENTATION DE L'ETUDE.....	13
2.1. Les métaux lourds	13
2.1.1. L'arsenic.....	13
2.1.2. Le cadmium	14
2.1.3. Le plomb.....	14
2.1.4. Le nickel.....	15
2.2. Réglementation	16
2.3. Valeurs de référence	18
3. MOYENS MIS EN ŒUVRE	19
3.1. Méthodes de prélèvement	20
3.1.1. Le TEOM équipé du module ACCU	20
3.1.2. Le SWAM 5A Dual Channel Monitor	22
3.1.3. Le Partisol 2025	24
3.2. Méthode d'analyse.....	27
3.2.1. Spectrométrie d'émission	27
3.2.2. Analyse par ICP-MS	29
3.2.3. Analyse par XRF	31
3.3. Site de prélèvement	34
3.4. Période de mesure	36
3.5. Paramètres météorologiques	38
4. RESULTATS.....	41
4.1. Concentrations moyennes en métaux sur les semaines de prélèvements SWAM.....	41
4.2. Analyse des séries hebdomadaires	45
4.2.1. L'arsenic.....	45
4.2.2. Le cadmium	47
4.2.3. Le plomb.....	48
4.2.4. Le nickel.....	50
4.2.5. Impact des conditions météorologiques	52
4.2.5.1. Sur le fonctionnement des préleveurs	52

4.2.5.2. Sur les concentrations en métaux	52
4.2.6. Liens entre concentrations en PM ₁₀ et concentrations en métaux.....	56
4.3. Inter-comparaisons des préleveurs	59
4.3.1. Traitements statistiques envisagés	59
4.3.1.1. Test de comparaison des moyennes de Student.....	59
4.3.1.2. Traitement statistique préconisé par la documentation européenne	59
4.3.1.2.1. Traitement préconisé par les normes EN 14902 et EN 12341	60
4.3.1.2.2. Traitement préconisé par le guide européen de démonstration d'équivalence	60
4.3.2. Traitement statistique appliqué aux données.....	61
4.3.3. Résultats	63
4.3.3.1. ACCU-Partisol.....	63
4.3.3.2. SWAM B – Partisol	66
4.3.3.3. ACCU – SWAM B	69
4.3.4. SWAM A – SWAM B.....	73
4.3.5. Ajustement des données métaux lourds 2009-2011	75
4.3.5.1. Conversion ACCU - Partisol	75
4.3.5.2. Conversion SWAM – Partisol	79
4.3.6. Commentaires	82
4.4. Inter-comparaison des méthodes d'analyse	83
4.4.1. Traitements statistiques envisagés	83
4.4.2. Traitement statistique appliqué aux données.....	83
4.4.3. Résultats	83
4.4.4. Commentaires	86
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	87
REFERENCES.....	89
ANNEXES	93

Définitions

PM₁₀ : de l'anglais Particulate Matter. Matière Particulaire en suspension dont le diamètre aérodynamique est inférieur ou égal à 10 µm.

PM_{2.5} : de l'anglais Particulate Matter. Matière Particulaire en suspension dont le diamètre aérodynamique est inférieur ou égal à 2,5 µm.

Valeur cible : concentration dans l'air ambiant fixée dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs pour la santé des personnes et l'environnement dans son ensemble qu'il convient d'atteindre, si possible, dans un délai donné.

Seuil d'évaluation inférieur : niveau en-dessous duquel il est possible de se borner à l'emploi de techniques de modélisation ou d'estimation objective pour évaluer la qualité de l'air ambiant.

Seuil d'évaluation supérieur : niveau en-dessous duquel une combinaison de mesures et de techniques de modélisation peut être employée pour évaluer la qualité de l'air ambiant.

Objectif de qualité : niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère à atteindre à long terme, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble.

Centile 90,4 : valeur à laquelle sont inférieures ou égales 90,4% des données de la série statistique considérée.

Abréviations et sigles utilisés

AASQA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer

COFRAC : Comité Français d'Accréditation

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

ng : nanogramme. $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$

μg : microgramme. $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$

ng/m^3 : nanogramme par mètre cube (d'air). $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$: microgramme par mètre cube (d'air)

ICP-MS : Inductive Coupled Plasma - Mass Spectrometry, soit spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif

GFAAS : Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry ou Spectromètre à absorption atomique avec four de graphite

XRF : R-Ray Fluorescence soit fluorescence X

MTR : Station fixe de Montravel

LGC : Station fixe de Logicoop

FB : Station fixe du Faubourg Blanchot

AV : Station fixe de l'Anse Vata

UNC : Université de Nouvelle

i.e. : id est

1. Introduction

Scal-Air, association de surveillance de la qualité de l'air en Nouvelle-Calédonie, assure le suivi de la qualité de l'air à Nouméa depuis 2007 en se basant, en l'absence de réglementation locale en la matière, sur la réglementation européenne en matière de qualité de l'air.

Equipées d'analyseurs automatiques, quatre stations fixes mesurent en continu les niveaux des quatre principaux polluants réglementés au niveau européen : le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ozone et les matières particulaires en suspension dans l'air dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 μ m (PM₁₀).

Depuis 2009, la surveillance des métaux lourds particuliers dans l'air ambiant est réalisée sous la forme de campagne de mesure (prélèvements de particules puis analyses). L'arsenic, le cadmium, le nickel et le plomb, métaux réglementés au niveau européen, sont les éléments concernés par cette surveillance.

Les valeurs mesurées au cours des années 2009, 2010 et 2011 se sont révélées inférieures aux valeurs cibles européennes : faibles voire très faibles pour l'arsenic, le cadmium et le plomb, elles s'approchent des seuils d'évaluation inférieur et supérieur pour le nickel.

Ces valeurs restent toutefois indicatives puisqu'elles sont issues pour la plupart de méthodes de prélèvement autres que celles de référence ; ces méthodes pouvant entraîner une sous-estimation des niveaux réels des métaux dans l'air ambiant.

Scal-Air a ainsi cherché à comparer les concentrations en métaux lourds obtenues à l'aide de différentes méthodes de prélèvement, et notamment une méthode de référence, dans le but de définir des éventuelles équivalences entre ces méthodes et de pouvoir recalculer les concentrations obtenues afin de les confronter aux valeurs réglementaires.

Scal-Air a également procédé à la comparaison de deux méthodes d'analyse ; l'une étant une méthode de référence (ICP-MS), l'autre une méthode utilisant la fluorescence X et offrant l'avantage d'un temps d'analyse réduit et d'une analyse simultanée d'un large spectre d'éléments.

L'enjeu de cette étude concerne principalement la mesure du nickel, du fait de l'implantation d'une usine de valorisation de nickel en plein cœur de la ville de Nouméa.

2. Présentation de l'étude

2.1. Les métaux lourds

Composées de molécules et d'atomes variés, les PM_{10} forment un mélange très hétérogène de particules en suspension dans l'air ambiant. Parmi ces dernières se trouvent des métaux, dont certains sont particulièrement nocifs pour la santé humaine et l'environnement, tels l'arsenic, le cadmium, le nickel et le plomb.

Les sources d'émission de ces métaux sont d'origine multiple : procédés industriels, installations de combustion, incinérateurs d'ordures ménagères ou encore installations de chauffage.

De par leur petite taille, les métaux lourds présents dans les PM_{10} peuvent pénétrer en profondeur dans les voies respiratoires et provoquer des troubles graves des fonctions respiratoires. Leur capacité à s'accumuler dans l'organisme peut être par ailleurs une source d'altération des fonctions rénale, hépatique et neurologique.

Afin de protéger les populations, l'Union européenne a décidé de réglementer les immissions de quatre métaux, l'arsenic, le cadmium, le nickel et le plomb, dont certaines caractéristiques sont détaillées ci-dessous.

2.1.1. L'arsenic

Physico-chimie

L'arsenic est principalement présent sous forme de particules composées majoritairement d'oxydes (As_2O_3 , As_2O_5), de sulfures (As_2S_3 , As_2S_5) et de certains composés organiques, comme le monométhylarsine (CH_3AsH_2) et le diméthylarsine ($(CH_3)_2AsH$). Il existe aussi des formes volatiles, telles que l'arsine gazeux (AsH_3), l'anhydride arsénieux (As_2O_3) ou des espèces organiques méthylées.

Sources

Les rejets d'arsenic sont imputables à la présence de traces de ce métal dans les combustibles minéraux solides, dans les fiouls lourds et également dans certaines matières premières utilisées dans des procédés comme la production de verre, de métaux non ferreux ou la métallurgie des ferreux.

Impacts sanitaires et environnementaux

Les différentes formes particulières de l'arsenic dans l'air ambiant peuvent se déposer dans l'appareil respiratoire, passer dans le sang et avoir une action sur de multiples organes. Classé comme cancérigène de groupe 1 par le CIRC, l'arsenic est susceptible de favoriser les cancers du poumon et de la peau.

2.1.2. Le cadmium

Physico-chimie

Le cadmium se trouve essentiellement sous forme particulaire dans l'air ambiant, la forme la plus courante étant l'oxyde de cadmium.

Sources

Les principales sources de cadmium sont liées à l'incinération des déchets ménagers, la sidérurgie et la métallurgie des métaux non ferreux (production de zinc notamment). Des progrès importants ont été obtenus en ce qui concerne les émissions de métaux lourds issues des installations d'incinération d'ordures ménagères. La combustion à partir des combustibles minéraux solides, du fioul lourd et de la biomasse engendre une part significative des émissions. Les secteurs résidentiel et tertiaire contribuent également, dans une moindre mesure, à ces émissions.

Impacts sanitaires et environnementaux

Le cadmium est un toxique cumulatif, c'est-à-dire que ses effets toxiques sur l'organisme ne s'expriment que lorsque l'accumulation dans les tissus atteint un seuil. Il cause des troubles hépato-digestifs, rénaux, sanguins, nerveux et osseux. Les formes particulières du cadmium sont classées comme cancérogènes de groupe 1 par le CIRC.

2.1.3. Le plomb

Physico-chimie

Le plomb est essentiellement émis dans l'air ambiant sous la forme de chlorure, de bromure ou d'oxydes de plomb.

Sources

Les émissions de plomb dans l'air ambiant proviennent de l'industrie de la fusion de ce matériau, de la fabrication de batteries électriques et de la fabrication de certains verres (cristal).

Avant l'interdiction du plomb dans les essences en 2000, la principale source d'émission du plomb en métropole était le parc de véhicules à essence (810 tonnes par an en 1998). Le plomb dans l'essence était utilisé comme antidétonant, et se retrouvait dans les gaz d'échappement.

En Nouvelle-Calédonie, la réglementation sur le plomb dans les carburants est très récente : l'arrêté n°2009-4401/GNC du 29 septembre 2009 relatif aux caractéristiques de l'essence importée pour la vente au détail en Nouvelle-Calédonie fixe la teneur maximale de plomb à 5 mg/l.

Impacts sanitaires et environnementaux

Le plomb provoque à forte dose des effets neurologiques aigus, causant à moyen terme le saturnisme. **Il est classé comme cancérogène de groupe 2B (cancérogène possible) par le CIRC.**

2.1.4. Le nickel

Physico-chimie

Le nickel peut se trouver sous des formes particulières et volatiles, comme le nickel carbonyle ($\text{Ni}(\text{Co})_4$).

Sources

De manière générale, les émissions de nickel proviennent de la présence de traces de ce métal dans le fioul lourd. La présence du nickel dans l'air ambiant peut être naturelle en Nouvelle-Calédonie, du fait de la richesse des sols en cet élément. En outre, l'exploitation des minerais nickélifères sur mine et sur site industriel de valorisation laisse présager de la présence de ce métal dans l'air ambiant sous forme de poussières sédimentables ou en suspension.

Impacts sanitaires et environnementaux

Le nickel de type métal est connu pour ses effets allergènes cutanés, notamment à l'occasion de contact avec des objets usuels (bijoux ou pièces de monnaie...). Dans l'air ambiant, le nickel provoque des pathologies de type irritation et inflammation des voies respiratoires. Le nickel métallique a été classé par le CIRC comme cancérigène possible pour l'homme.

2.2. Réglementation

En Europe, la première réglementation date de 1982, avec la Directive 82/884/CEE du 3 décembre 1982, visant à protéger la santé humaine en fixant les limites de concentration de métaux et autres polluants dans l'air ambiant.

Le texte fixe une valeur limite à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air en moyenne pour le plomb. L'objectif de qualité a été fixé dans la réglementation française à $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La Directive 96/62/CE du 27 septembre 1996 concerne l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant et prévoit l'élaboration de « directives filles » pour treize polluants ou familles de polluants, dont certains métaux lourds.

La Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 relative à la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe regroupe la directive cadre 96/62/CE et les directives filles 2002/3/CE, 2000/69/CE, 1999/30/CE et 2004/107/CE. Cette dernière, datant du 15 décembre 2004, concerne l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.

En métropole, le titre II (Air et Atmosphère) du livre II (Milieux physiques) du Code de l'environnement est le principal texte réglementaire encadrant la surveillance de la qualité de l'air.

En ce qui concerne les métaux lourds, les critères nationaux de qualité de l'air sont définis principalement par :

- le décret, n°2002-213, du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites, fixant notamment les valeurs réglementaires pour le plomb.
- Le décret, n°2007-1479, du 12 octobre 2007 relatif à la qualité de l'air et modifiant le code de l'environnement (partie réglementaire). Ce décret porte transposition partielle des directives "ozone" (2002/3/CE) et "métaux lourds/HAP" (2004/107/CE).
- Le décret, n°2008-1152, du 7 novembre 2008 relatif à la qualité de l'air. Ce décret mentionne les valeurs cibles relatives à l'ozone, aux métaux (As, Cd, Ni), et au benzo(a)pyrène.

Du fait du statut juridique particulier de la Nouvelle-Calédonie, les réglementations citées ci-dessus ne sont pas applicables sur le territoire calédonien. A ce jour, il n'existe pas de réglementation locale sur la qualité de l'air ambiant. Seules les réglementations provinciales des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) fixent des préconisations applicables à la surveillance de la qualité de l'air autour de certains sites industriels.

Pour les particules PM10, selon l'arrêté 11387-2009/ARR/DIMENC du 12/11/2009 qui concerne particulièrement le site industriel de Doniambo, les valeurs d'émission doivent être telles que les niveaux de concentration dans l'atmosphère ne dépassent pas, dans chacune des stations concernées (Montravel et Logicoop), les valeurs limites suivantes :

- Objectif de qualité : $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle,
- Valeurs limites pour la protection de la santé humaine :
 - centile 90,4 (soit 35 jours de dépassement autorisés par année civile de 365 jours) des concentrations moyennes journalières sur l'année civile : $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
 - $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle.

Dans le cadre des projets et études menés par Scal-Air, l'ensemble des préconisations des réglementations précitées servent de références.

2.3. Valeurs de référence

Dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces particules sur la santé et/ou l'environnement, les directives relatives à la réglementation des métaux lourds fixent pour chacun d'eux une *valeur cible* (à respecter d'ici 2013 d'après la directive 2004/107/CE) en moyenne annuelle et deux valeurs de *seuils d'évaluation* (à ne pas dépasser plus de trois ans sur cinq).

Tableau 1. Valeurs réglementaires en métaux lourds

Directives sources	Polluants	Valeur cible (ng/m ³)	Seuil d'Evaluation Supérieur (SES) (ng/m ³)	Seuil d'Evaluation Inférieur (SEI) (ng/m ³)
Directive 2004/107/CE	Arsenic	6	3,6	2,4
	Cadmium	5	3	2
	Nickel	20	14	10
Directive 1999/30/CE	Plomb	500	350	250

3. Moyens mis en œuvre

La mesure des concentrations en métaux lourds dans l'air ambiant est effectuée à partir du prélèvement sur filtre des PM₁₀. Une fois récupérés et stockés, ces filtres font l'objet d'analyses en laboratoires.

Ce prélèvement est normalisé au niveau européen : la méthode de référence correspondant à cette opération est décrite dans la norme EN 12341 (1999) relative à la « Qualité de l'air - Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension ». Cette méthode consiste « à utiliser un orifice d'entrée d'échantillonneur des MP10 directement couplé à un filtre et à un régulateur de débit [...]. L'un ou l'autre des appareils d'entrée suivants de l'échantillonneur doit être utilisé : système à faible volume : échantillonneur LVS-MP10 [...]; système à gros volume : échantillonneur HVS-MP10 [...] ; système à très gros volume : échantillonneur WRAC-MP10 [...]. »¹

Chaque état membre est toutefois libre d'appliquer n'importe quelle méthode du moment qu'il prouve l'équivalence de celle-ci à la méthode de référence.

Dans le cadre de la mesure des concentrations en métaux lourds dans l'air ambiant, Scal-Air utilise sur ses stations fixes des analyseurs automatiques de PM₁₀ TEOM équipés du module ACCU. Cette méthode n'est pas considérée comme méthode de référence et ne remplit pas les critères d'équivalence. Elle fournit de plus des résultats biaisés quant aux valeurs des concentrations en métaux lourds dans l'air ambiant, rendant ainsi imprécise l'analyse de la qualité de l'air.

Scal-Air a donc voulu comparer les concentrations en métaux lourds obtenues après analyse des prélèvements par module ACCU à celles issues d'autres méthodes utilisées sur le réseau de Nouméa, dont une correspondant à la méthode de référence ; ceci dans le but de définir d'éventuels facteurs d'équivalence entre ces différentes méthodes.

La méthode d'analyse des échantillons recueillis est également normalisée au niveau européen : elle doit satisfaire aux exigences décrites dans la norme EN 14902 (2005) relative à la « Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de matière particulaire en suspension ». Une des deux méthodes préconisées est la méthode ICP-MS, l'autre est la méthode GFAAS. La Nouvelle-Calédonie n'ayant pas sur son territoire de prestataires capables d'effectuer ces analyses, les prélèvements sont envoyés en métropole dans des laboratoires d'analyses travaillant notamment en collaboration avec des AASQA. Une technique alternative, dite méthode XRF, existe et offre des possibilités intéressantes en terme de temps d'analyse et du nombre d'éléments analysables ; la méthode XRF présentant l'avantage, contrairement à la méthode ICP-MS, d'une analyse non destructive quasi-instantanée (sans préparation chimique) de plus d'une dizaine d'éléments. La comparaison des résultats fournis par les méthodes ICP-MS et XRF a ainsi été entreprise dans l'optique de tester la fiabilité de la méthode XRF.

¹ NF EN 12341, 1999. Qualité de l'air – Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension ; p. 7.

3.1. Méthodes de prélèvement

Trois méthodes de prélèvement ont été expérimentées pendant cette étude : le module ACCU, le SWAM 5a Dual Channel Monitor et le Partisol 2025.

Tous les préleveurs utilisés fonctionnent selon le principe d'échantillonnage sur filtre : une tête de prélèvement dirige le flux d'air vers la ligne de prélèvement où la présence d'un filtre permet de collecter les particules.

La mise en œuvre de ce principe est toutefois différente selon l'appareil considéré.

3.1.1. Le TEOM équipé du module ACCU

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) 1400a est un analyseur automatique de particules du constructeur étatsunien Thermo basé sur la méthode de la variation de fréquence : un filtre, situé sur une microbalance reliée à un élément oscillant à sa fréquence naturelle, collecte les particules présentes dans l'air prélevé par la tête de prélèvement. La modification de masse induite par la collecte des particules sur le filtre provoque une variation de la fréquence d'oscillation de l'élément oscillant ; le TEOM convertit alors cette variation de fréquence en masse de particules et calcule ensuite la concentration en particules correspondante en divisant la masse obtenue par le volume d'air échantillonné².

La tête de prélèvement échantillonne l'air à un débit de 16,7 L/min tandis que la microbalance ne fonctionne qu'à un débit d'air de 3 L/min. Une ligne de dérivation, reliée au système de contrôle de débit, permet d'évacuer le surplus d'air.

L'ACCU est un module additionnel à l'analyseur de particules TEOM permettant de collecter les particules sur filtre. Il s'installe sur la dérivation du TEOM. Son débit de fonctionnement est ainsi de 13,67 L/min, soit environ $1\text{m}^3/\text{h}^3$.

Le module ACCU est constitué de 8 lignes de prélèvement indépendantes et d'une ligne de by-pass (débit auxiliaire) : le choix de la ligne de prélèvement s'effectue grâce à la programmation des conditions d'activation de ces lignes par l'utilisateur rendue possible par la présence d'électrovannes sur chacune des lignes (**Fig. 1**). Seul un canal est activé à la fois. Le remplacement des filtres est à la charge de l'utilisateur. Le contrôle du débit auxiliaire est assuré par le TEOM ; en cas d'anomalie, l'appareil dirige l'air vers la ligne de débit auxiliaire⁴.

² Ecomesure, 2007. Manuel d'utilisation analyseur de poussières en temps réel TEOM 1400a R & P version AB REV B004 ; annexe A.

³ ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, MEZRAG Mohamed, 2001. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Etude n°4. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 6.

⁴ Ecomesure, 2007. Manuel d'utilisation analyseur de poussières en temps réel TEOM 1400a R & P version AB REV B004 ; p. 9-1 et 9.2.

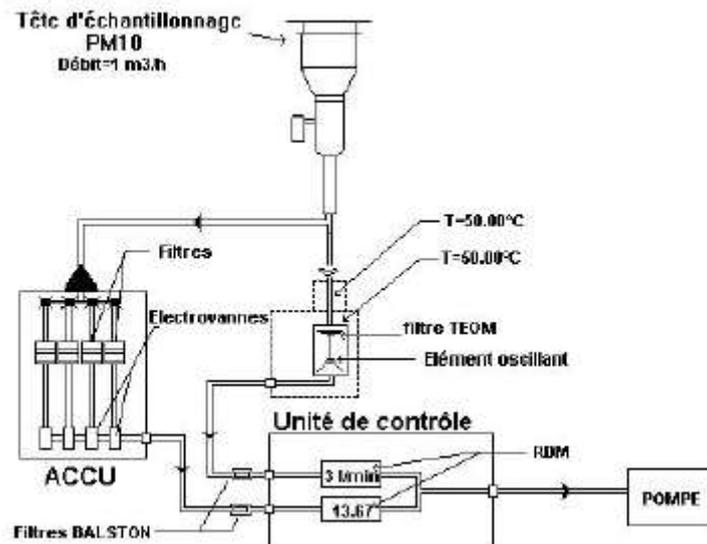


Figure 1. Schéma fluide du TEOM équipé du module ACCU⁵

Le module ACCU a fait l'objet d'études de la part du LCSQA. Ces travaux montrent une sous-estimation systématique des concentrations massiques en PM₁₀ mesurées à l'aide du module ACCU par rapport à celles obtenues suivant la méthode de référence. Cette sous-estimation peut être expliquée par « *la présence de coudes [au niveau du système de dérivation du débit du TEOM situé sous la tête de prélèvement] susceptible d'engendrer le dépôt d'une partie des particules prélevées sur les parois des tubes d'adduction de l'échantillon* »⁶. Il s'en suit que « *les concentrations en métaux mesurées à l'aide du système ACCU sont plus faibles que celles mesurées à l'aide du préleveur de référence.* »⁷. De plus, « *Il n'a pas été (sic) possible d'établir que le biais dans la mesure des métaux est systématique. Il dépend probablement de la répartition granulométrique des métaux dans les particules. Par conséquent, le biais est susceptible de changer, non seulement, d'un métal à l'autre, mais aussi d'un site de mesure à l'autre.* »⁸. Le module ACCU ne satisfait donc pas les critères d'équivalence à la norme de référence et les concentrations en métaux lourds fournies par l'analyse de prélèvements ACCU ne peuvent pas être considérées comme représentatives.

Toutefois, le module ACCU présente l'avantage d'une mise en œuvre peu onéreuse et d'une installation aisée dans les stations préalablement équipées d'un TEOM. Les valeurs issues de cette méthode peuvent être qualifiées d'indicatives, dans la mesure où elles renseignent de l'évolution générale des concentrations en métaux lourds dans l'air ambiant.

⁵ ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, MEZRAG Mohamed, 2001. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Etude n°4. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 6.

⁶ *Ibid.* p.6.

⁷ *Ibid.* p.11.

⁸ *Ibid.* p.12.

3.1.2. Le SWAM 5A Dual Channel Monitor

Le SWAM 5A Dual Channel Monitor est un analyseur-préleveur automatique de particules du constructeur italien FAI Instruments. Il fonctionne dans une gamme de débit compris entre 0,8 et 2,5 m³/h et avec des filtres de 47 mm de diamètre⁹. Cet appareil mesure la concentration en PM₁₀ dans l'air ambiant selon le principe de la radiométrie Bêta : une source radioactive, la jauge Bêta, émet des rayons Bêta auxquels est soumis le filtre de prélèvement. Les particules présentes sur le filtre vont absorber une partie de ces rayonnements. L'absorption étant proportionnelle à la masse de particules collectées sur le filtre, la mesure de celle-ci permet de déterminer la masse de particules présentes sur le filtre. La concentration en particules est ensuite obtenue en divisant la masse obtenue par le volume d'air échantillonné¹⁰.

Le SWAM possède un ensemble source-détecteur mobile et deux lignes de prélèvement indépendantes lui permettant de collecter deux fractions de particules (PM₁₀ et PM_{2,5} par exemple) en simultané. L'ensemble source-détecteur est relié à une roue sur laquelle sont chargés et déchargés les filtres de prélèvement (**Fig. 2**).

⁹ FAI Instruments, 2006. Manuel d'utilisation du SWAM 5a – Edition novembre 2006 ; p. 14.

¹⁰<http://www.atmo-franche->

[comte.org/pages/fr/menu1/les_donnees_de_qualite_de_l_air/les_donnees_analysees_par_atmo_fc/surveillance_des_particules_pm10_et_pm25_380.html](http://www.atmo-franche-comte.org/pages/fr/menu1/les_donnees_de_qualite_de_l_air/les_donnees_analysees_par_atmo_fc/surveillance_des_particules_pm10_et_pm25_380.html)

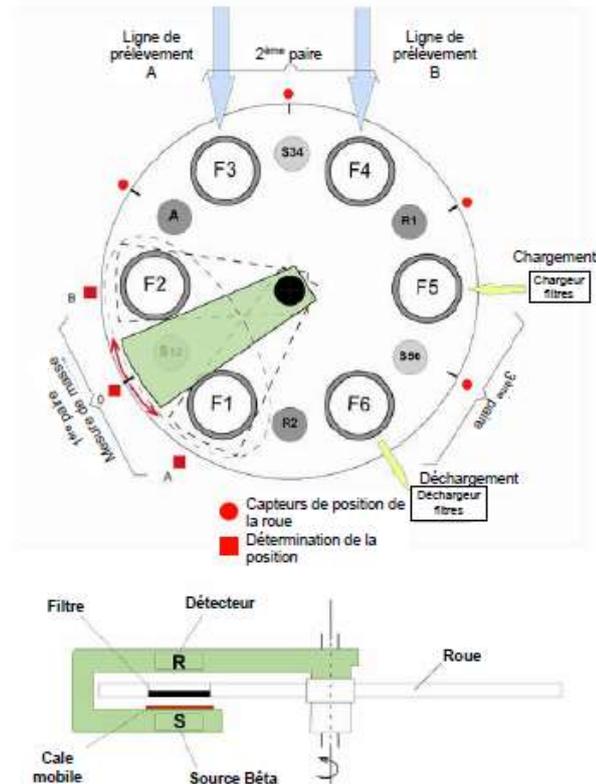


Figure 2. Système mécanique pour la détermination de la masse des particules déposée sur les filtres de prélèvement du SWAM 5A Dual Channel Monitor¹¹

Une fois le cycle de prélèvement terminé, la roue tourne de manière à permettre l'installation de nouveaux filtres sur les lignes de prélèvement (positions F3 et F4), la mesure de la masse de particules collectées sur les filtres du cycle de prélèvement ayant atteint son terme (positions F2 et F1), l'évacuation des filtres déjà analysés (position F6) et le chargement de filtres vierges pour le prochain cycle de prélèvement (position F5). Les conteneurs de chargement et déchargement des filtres ont chacun une capacité de 36 cassettes porte-filtres¹².

Quelques études ont déjà été menées sur le SWAM 5A : le GGD Amsterdam, organisme gérant le réseau de surveillance de la qualité de l'air d'Amsterdam, estime ainsi que le SWAM remplit les critères d'équivalence pour la mesure de la concentration en PM_{10} ¹³, tout comme l'ISSeP, institut chargé de la surveillance de la qualité de l'air en région wallonne (Belgique)¹⁴. L'organisme de certification allemand TÜV estime quant à lui que cet appareil est conforme pour le prélèvement sur filtre des fractions PM_{10} et $PM_{2,5}$ selon les normes EN 12341 et EN 14 902, même si des écarts importants par rapport à la méthode de référence, dus

¹¹ MATHE François, CRUNAIRE Sabine et HERBIN Benoît, 2011. Mesure des particules en suspension par absorption de rayonnement bêta. LCSQA ; p. 14.

¹² *Ibid.* p. 15.

¹³ DE JONGE Dave, VISSER Jaap, HOONHOUT Mariska, KOOPMAN Peter, WALLAST Peter, 2008. Field experiments on 11 automated PM monitors. GGD Amsterdam ; p. 3.

¹⁴ BERTRAND Luc, FAYS Sébastien, GERARD Guy, 2008. Test of Swan-5a dual channel sampler and analyser of FAI-Instruments. Second progress report. Rapport n° 08-397. ISSeP ; p. 1.

à la structure de la tête de prélèvement, sont obtenus pour des concentrations élevées en PM_{10} ¹⁵.

Le LCSQA a, pour sa part, réalisé des essais sur le préleveur Hydra Dual Sampler de FAI. Cet appareil est intégré au SWAM, puisqu'il correspond à sa partie préleveur. Ses performances pour la concentration massique des $PM_{2.5}$ « peuvent être qualifiées de « satisfaisantes ». (...) La corrélation [avec les résultats fournis par le préleveur de référence] s'avère excellente avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,995. »¹⁶.

Les résultats issus des prélèvements effectués par le SWAM peuvent ainsi être considérés comme équivalents à ceux obtenus par la méthode de référence.

3.1.3. Le Partisol 2025

Le Partisol est un préleveur automatique de particules du constructeur étatsunien Thermo fonctionnant à un débit de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ et avec des filtres de 47 mm de diamètre. Une pompe permet d'aspirer l'air à travers la tête de prélèvement. L'air circule le long de la ligne de prélèvement où est placé le filtre de prélèvement et traverse ensuite un autre filtre (in-line filter, **Fig. 3**) avant de circuler dans le circuit de régulation du débit. Ce dernier filtre permet d'éliminer l'humidité résiduelle présente dans l'air échantillonné afin de ne pas endommager les composants électroniques du circuit de régulation du débit.

¹⁵ TÜV RHEINLAND IMMISSIONSSCHUTZ UND ENERGIESYSTEME GMBH, 2009. Report on suitability testing of the ambient air quality measurement system SWAM 5a Dual Channel Monitor with PM_{10} and $PM_{2.5}$ pre-separators of the company FAI Instruments s.r.l. for the components suspended particulate matter PM_{10} and $PM_{2.5}$; Report No. : 936/21207522/A ; 531 p.

¹⁶ MATHE François, HERBIN Benoît, 2009. Expertise technique des préleveurs séquentiels à bas débit pour les particules en suspension dans l'air ambiant. LCSQA ; p. 20.

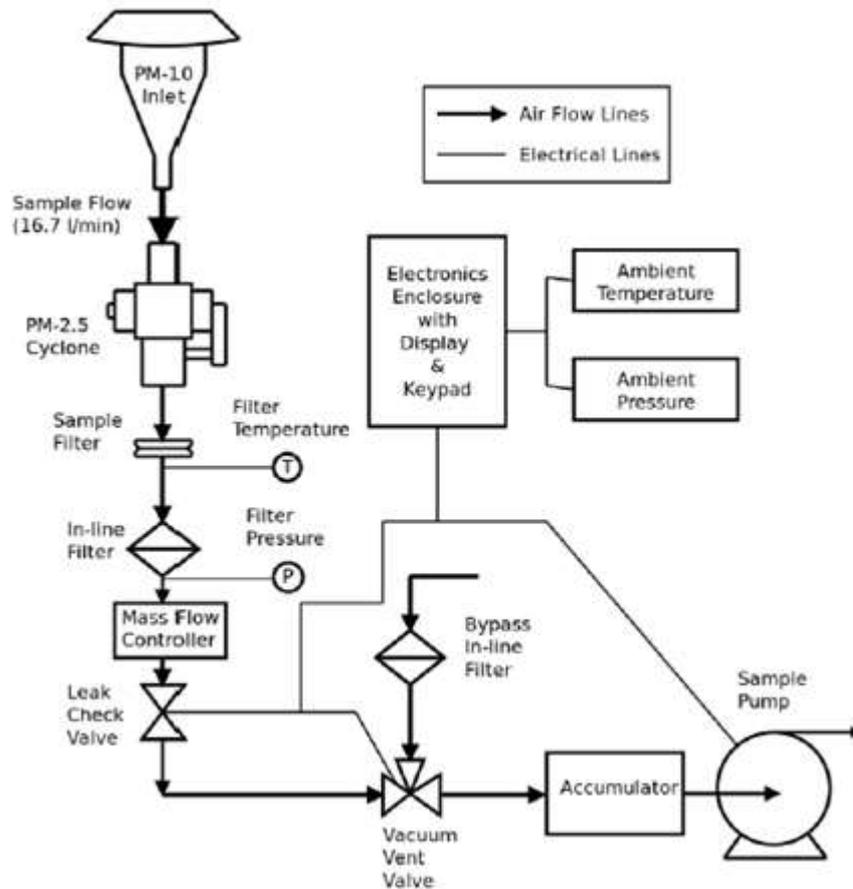


Figure 3. Schéma fluide du Partisol 2025¹⁷

Les filtres sont protégés par des cassettes porte-filtres, elles-mêmes placées dans un conteneur d'approvisionnement d'une capacité de 16 cassettes chargé de placer les filtres sur la ligne de prélèvement. Un conteneur de stockage permet de récupérer les filtres à l'issue de la période d'exposition (Fig. 4).

¹⁷ Ecomesure, 2004. Manuel d'utilisation préleveur de particules en suspension PARTISOL PLUS R & P rev 5 ; p. 1-3.

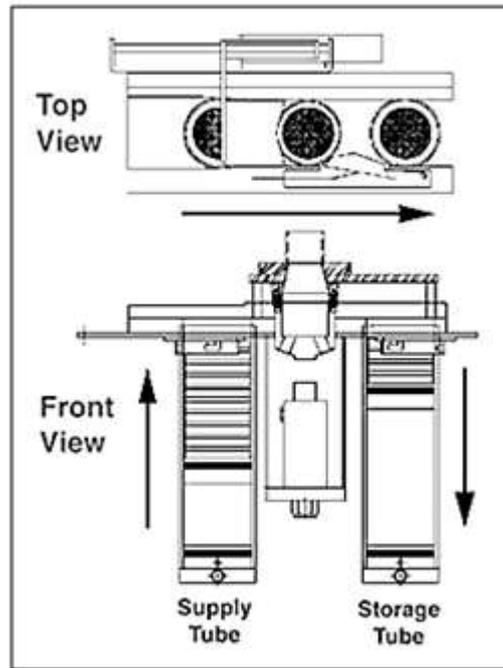


Figure 4. Procédé d'échange de filtres du Partisol 2025¹⁸

Lors du changement du filtre, un système pneumatique permet de monter les cassettes porte-filtres du conteneur d'approvisionnement, d'installer le filtre le plus haut sur la ligne de prélèvement et de pousser le filtre préalablement exposé dans le conteneur de stockage¹⁹.

Le Partisol équipe une grande majorité des AASQA en France du fait de son statut de préleveur de référence : il satisfait les exigences de la norme EN 12341 de par son statut d'échantillonneur LVS²⁰. De plus, une étude de l'Ecole des Mines de Douai, membre du LCSQA, préconise « l'utilisation de préleveurs LVS [i.e. à bas débit de type Partisol] pour le prélèvement des particules atmosphériques en vue de l'analyse des métaux »²¹. Le Partisol 2025 est ainsi jugé conforme à la méthode de référence de prélèvement des PM₁₀ en vue de l'analyse des métaux lourds²².

Les résultats issus des prélèvements effectués à l'aide du Partisol permettront donc de juger de la qualité de ceux issus des prélèvements effectués par le module ACCU et le SWAM.

¹⁸ Ecomesure, 2004. Manuel d'utilisation préleveur de particules en suspension PARTISOL PLUS R & P rev 5 ; p. 1-4.

¹⁹ *Ibid.* p.1-4.

²⁰ Voir p. 19.

²¹ ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, 2000. Conditions de prélèvement des particules en vue de l'analyse des métaux. Etude n°3. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 30.

²² LCSQA, 2013. Liste des appareils pouvant être utilisés en AASQA pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air ; version de 16/04/2013 ; p. 4.

3.2. Méthode d'analyse

Une fois effectués, les prélèvements ont été analysés selon le principe de spectrométrie d'émission, qui permet de déterminer les concentrations en éléments d'un échantillon donné : les méthodes ICP-MS et XRF, reposant toutes les deux sur ce principe, sont les deux méthodes testées dans cette étude.

3.2.1. Spectrométrie d'émission

Tout atome possède un certain nombre de niveaux d'énergie caractérisés par la répartition des électrons au sein des couches et sous-couches électroniques de l'atome considéré ; chacune de ces dernières possédant sa propre énergie. L'état fondamental, i.e. son état le plus stable, d'un atome correspond à son état de plus faible énergie (E_0) : dans cette configuration, les électrons occupent les couches et sous-couches électroniques les plus basses. Les plus hautes étant vacantes, il est possible, moyennant un apport d'énergie suffisant, de faire passer un électron dans un niveau d'énergie supérieur (E_1) : l'atome se trouve alors dans un état excité. L'énergie est apportée sous forme thermique (spectrométrie d'émission atomique) ou sous forme de lumière (spectrométrie de fluorescence atomique) (Fig. 5).

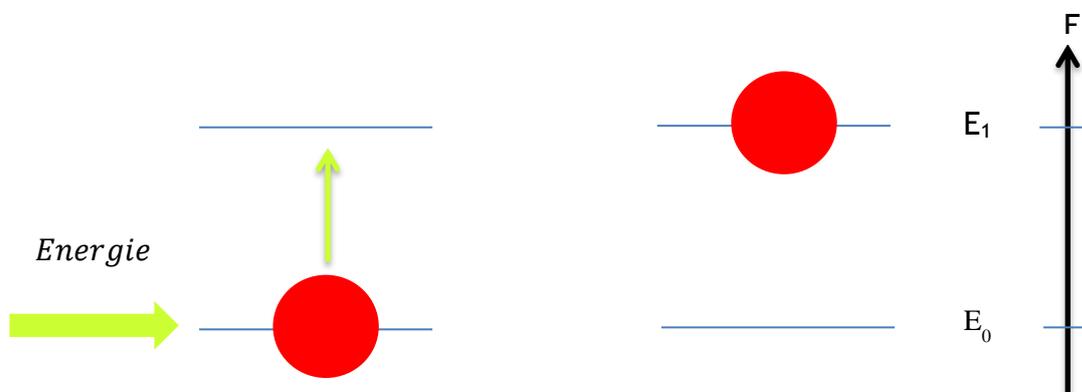


Figure 5. Excitation d'un atome

L'atome excité va ensuite chercher à retourner à son état fondamental. Il doit pour cela perdre le surplus d'énergie emmagasinée lors de son exposition au rayonnement : il va alors réémettre un rayonnement dont l'énergie, égale au produit de la constante de Planck h et de la fréquence du rayonnement émis ν , correspond à la transition électronique effectuée par l'électron (Fig. 6).

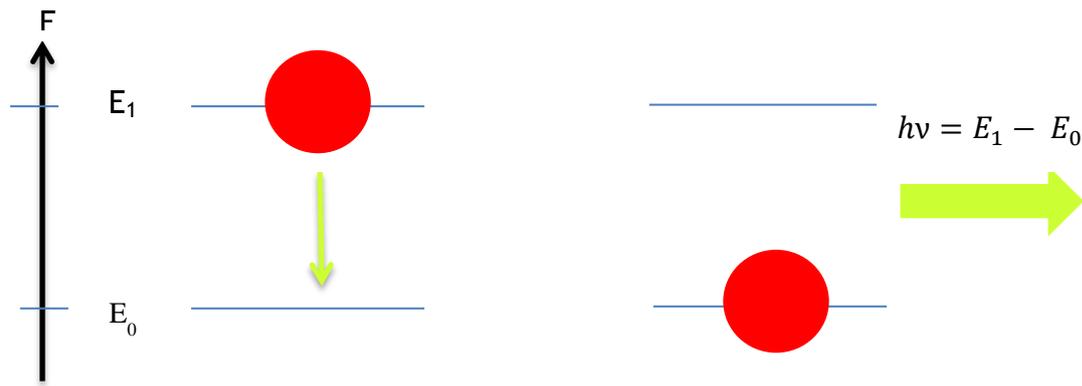


Figure 6. Désexcitation d'un atome

Ce retour à l'état fondamental peut se faire en une ou plusieurs étapes : à chaque transition électronique est associé un rayonnement dont la fréquence est caractéristique de l'élément considéré²³. L'énergie restituée lors de l'émission du rayonnement est généralement légèrement inférieure à celle fournie par l'excitation du fait du phénomène de dissipation d'énergie. Il suffit alors de placer un détecteur dans l'axe de diffusion des rayonnements émis par l'atome pour obtenir le spectre d'émission de l'échantillon analysé et ainsi déterminer sa composition. La concentration des éléments identifiés dans l'échantillon est déduite de l'intensité de leurs raies caractéristiques ; ces deux paramètres étant liés par une relation de proportionnalité (Fig. 7).

²³ MOUTTE Jacques. Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma. Ecole des Mines de Saint-Etienne – Département Géologie ; p. 4.

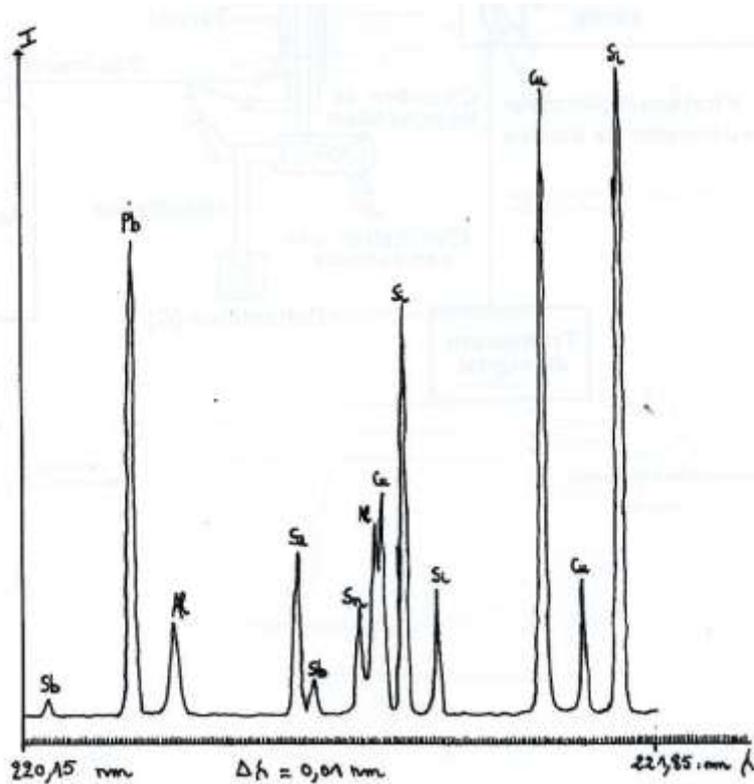


Figure 7. Spectre d'une solution multiéléments à 10 mg/L²⁴ (14)

3.2.2. Analyse par ICP-MS

La différence essentielle entre les méthodes ICP-MS et XRF repose sur la source d'excitation des éléments à analyser.

La méthode ICP-MS utilise un plasma comme source d'excitation et est considérée comme une des deux méthodes de référence selon la norme EN 14902.

Le plasma est un gaz plus ou moins ionisé constituant une source de température très intense : entre 8000 et 10000K. Il permet de ce fait de dissocier la grande majorité des espèces chimiques, introduites sous forme de petites gouttelettes dans le plasma à l'aide d'un nébuliseur, causant ainsi la destruction de l'échantillon, en atomes et ions gazeux. Ces derniers sont excités et/ou ionisés une voire deux fois²⁵ (14).

Dans le cas d'une ICP simple, la détection se fait par voie optique. Le spectre d'émission obtenu est très riche car il contient des raies propres aux atomes excités (raies I), aux atomes excités et ionisés une (raies II) et deux fois (raies III) ;

²⁴ MATHE François, 2013. Cours de Chimie Physique Analytique – Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 3.

²⁵ *Ibid.* p. 2.

phénomène pouvant malheureusement se traduire par des recouvrements de raies et par conséquent compliquer l'identification des éléments²⁶.

L'ICP-MS obtient de meilleures performances que l'ICP optique du fait que la détection ne se fait plus à l'aide d'un détecteur optique mais au moyen d'un spectromètre de masse, qui permet une séparation préalable des composants de l'échantillon avant leur identification et quantification : les différentes espèces présentes dans le plasma sont aspirées et injectées dans un spectromètre de masse²⁷. Ce dernier va opérer la séparation des cations, suivant le rapport de leur masse à leur nombre de charges, en les soumettant à un champ électromagnétique. L'appareil trace ensuite les spectres de masse (**Fig. 8**) des éléments contenus dans l'échantillon en mesurant, pour chaque élément, le nombre d'ions, i.e. l'intensité d'une raie, de masse donnée : ces spectres sont ensuite comparés à ceux contenus dans une bibliothèque de spectre, permettant de ce fait l'identification des composés présents dans l'échantillon²⁸.

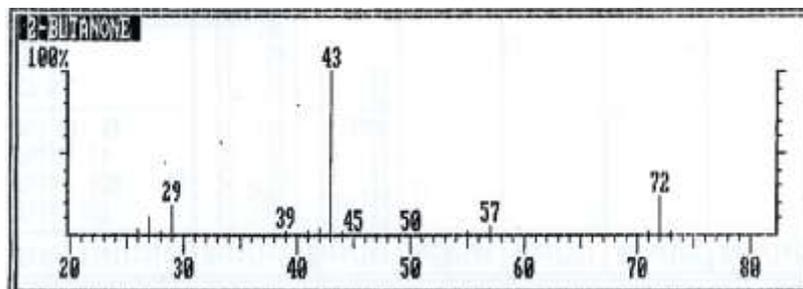


Figure 8. Spectre de masse du butan-2-one²⁹

Les analyses ICP-MS ont été effectuées par le laboratoire IANESCO accrédité COFRAC pour les prélèvements et analyses des polluants atmosphériques à l'émission et dans l'air ambiant (accréditation n°1-0731³⁰). Les limites de quantification indiquées par IANESCO sont de 0,005 µg/filtre pour l'arsenic, le cadmium et le nickel et de 0,050 µg/filtre pour le plomb : ramenées en ng/m³, les limites de quantification sont donc de 0,03 ng/m³ pour l'arsenic, le cadmium et le nickel et de 0,3 ng/m³ pour le plomb.

L'appareil de mesure du laboratoire étant uniquement destiné à la mesure d'éléments à l'état de traces, les échantillons possédant de fortes teneurs en éléments métalliques (supérieures ou égales à 5 µg/L) ont été dosés à nouveau avec une méthode adaptée à cette gamme de concentrations : la spectrométrie à absorption atomique avec four de graphite, qui est la deuxième méthode d'analyse de référence préconisée par la norme EN 14902.

²⁶ MATHE François, 2013. Cours de Chimie Physique Analytique – Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 3.

²⁷ *Ibid.* p. 19.

²⁸ MATHE François, 2013. Cours de Chimie Physique Analytique – La spectrométrie de masse. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 1.

²⁹ *Ibid.* p. 11.

³⁰ <http://www.cofrac.fr/annexes/sect1/1-0731.pdf>

3.2.3. Analyse par XRF

Dans le cas de l'analyse XRF, soit X-Ray Fluorescence ou fluorescence X, l'énergie est apportée sous forme de rayons X.

Les rayons X possèdent une telle énergie qu'ils sont capables d'éjecter des électrons de cœur, i.e. proches du noyau, de l'élément qu'ils excitent. Un électron d'une couche plus « lointaine » vient alors se substituer à l'électron éjecté, provoquant ainsi l'émission d'un photon X d'énergie égale à la transition électronique effectuée : le rayonnement émis est ainsi caractéristique de l'élément analysé (Fig. 9).

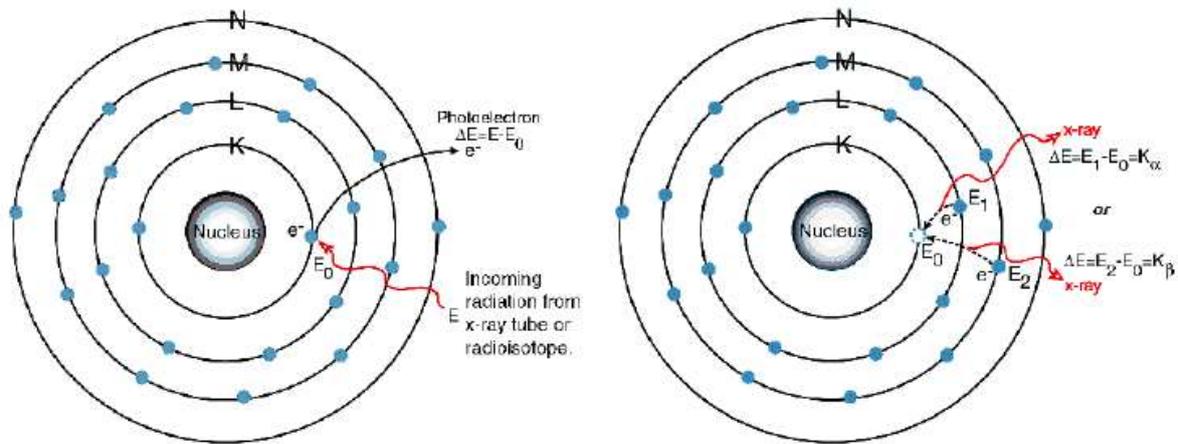


Figure 9. Principe de la fluorescence X³¹

Le spectre de fluorescence X de l'échantillon analysé est ainsi obtenu ; la position des pics, correspondant chacun à une transition électronique d'un atome contenu dans l'échantillon, permet l'identification des différents éléments présents. L'intensité des pics permet de quantifier les teneurs en éléments identifiés dans l'échantillon (Fig. 10).

³¹ GALEZ Philippe, 2011. Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique. IUT Annecy – Mesures Physiques Annecy ; p. 1.

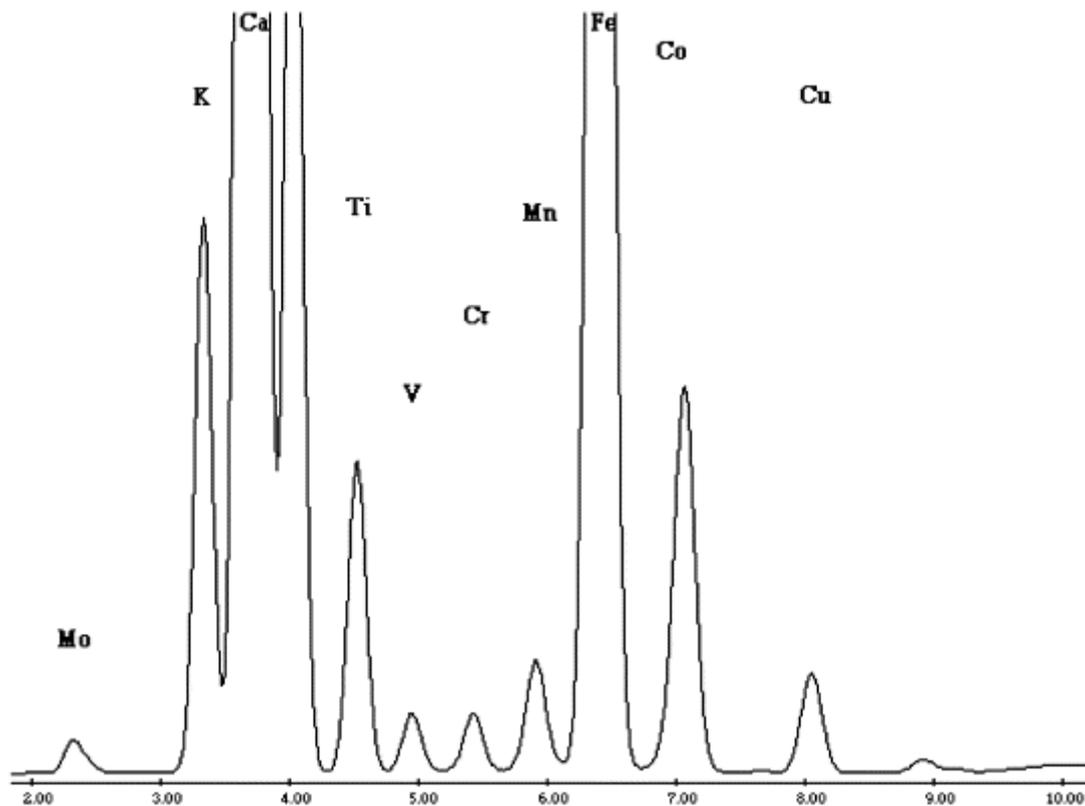


Figure 10. Spectre de fluorescence d'une poussière de béton d'Hong-Kong³²

Cette technique permet, en théorie, d'analyser l'ensemble des éléments chimiques : en pratique, la détection et la mesure des éléments légers, i.e. en dessous du carbone dans la classification périodique, sont impossibles du fait du phénomène d'émission Auger prédominant pour ces éléments.

Dans le cas de l'émission Auger, le photon X émis est absorbé par l'atome, entraînant ainsi l'éjection d'un électron, baptisé électron Auger, de sa sous-couche électronique. Toutefois, ces électrons possédant une faible énergie, seuls ceux situés sur les couches externes s'extirperont de l'atome, n'autorisant ainsi qu'une analyse superficielle de l'échantillon (Fig. 11).

³² YUNG Z.L.L., KWOK R.C.W., YU K.N., 2003. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Applied Radiation and Isotopes, volume 58, 2003 ; p. 339-346.

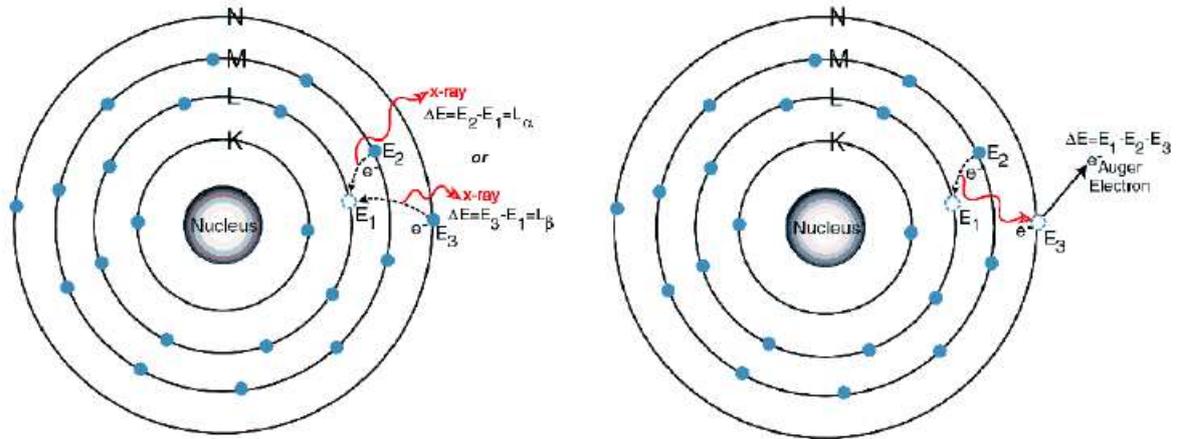


Figure 11. Différence entre fluorescence X (à gauche) et émission Auger (à droite)³³

Cette méthode d'analyse possède un fort potentiel de développement du fait de son faible coût de fonctionnement, de son caractère non destructif³⁴ et de sa rapidité. Selon une étude menée en 2013³⁵, les résultats fournis par la méthode XRF sont globalement en accord avec ceux fournis par la méthode ICP-MS : les rapports moyens de concentration en nickel obtenus sont respectivement de $0,7 \pm 0,4$ et de $1,1 \pm 0,2$ ³⁶. Cette étude a également montré la bonne corrélation des méthodes ICP-MS et XRF pour, entre autres, le nickel et le plomb dans des gammes de concentrations supérieures à 100 ng/m^3 ³⁷. Les performances de la méthode XRF ne permettent néanmoins pas de détecter des concentrations proches de valeurs limites européennes pour l'arsenic et surtout le cadmium³⁸. Le manque de sensibilité à cet élément est d'ailleurs l'une des principales problématiques relatives à cette méthode³⁹.

³³ GALEZ Philippe, 2011. Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique. IUT Anancy – Mesures Physiques Anancy ; p. 2.

³⁴ BROWN J.C. Richard, JARVIS E. Kim, DISCH A. Benoit, GODDARD L. Sharon, ADRIAENSSENS Elke, CLAEYS Natacha, 2010. Comparison of ED6XRF and LA-ICP-MS with the European reference method of acid digestion-ICP-MS for the measurement of metals in ambient particulate matter. Accreditation and Quality Assurance, Volume 15, Issue 9 ; p. 494.

³⁵ OKUDA Tomoaki, FUJIMORI Eiji, HATOYA Kazuki, TAKADA Hideshige, KUMATA Hidetoshi, NAKAJIMA Fumiyuki, HATAKEMAYA Shiro, UCHIDA Masao, TANAKA Shigeru, HE Kebin, MA Yongliang, HARAGUCHI Hiroki, 2013. Rapid and simple determination of multi-elements in aerosol samples collected on quartz fiber filters by using EDXRF coupled with fundamental parameter quantification technique, Aerosol and Air Quality Research, in press.

³⁶ *Ibid.*

³⁷ *Ibid.*

³⁸ YATKIN Sinan, GERBOLES Michel, BOROWIAK Annette, TANET Gerard, PEDRONI Valerio, PASSARELLA Rosanna, LAGLER Friedrich, 2011. Evaluation of EDXRF for the Determination of Elements in PM₁₀ filters. European Commission – Joint Research Center ; p. 4.

³⁹ BROWN J.C. Richard, JARVIS E. Kim, DISCH A. Benoit, GODDARD L. Sharon, ADRIAENSSENS Elke, CLAEYS Natacha, 2010. Comparison of ED6XRF and LA-ICP-MS with the European reference method of acid digestion-ICP-MS for the measurement of metals in ambient particulate matter. Accreditation and Quality Assurance, Volume 15, Issue 9 ; p. 501.

Les analyses XRF ont été effectuées par le Professeur OKUDA, exerçant à l'université KEIO de Tokyo au Japon, à l'aide du spectromètre EDXL300 fabriqué par l'entreprise nipponne Rigaku Corporation. Les limites de détection pour les éléments étudiés sont comprises entre 17, et 2,8 ng/m³⁴⁰.

3.3. Site de prélèvement

Les trois préleveurs ont été placés sur la station fixe du Faubourg-Blanchot, située à l'Ecole Paul Boyer, rue Faidherbe (Fig. 12). Ce site a une typologie urbaine (densité de population supérieure à 3000 hab/km² et pas de source industrielle ni de grands axes routiers à proximité)⁴¹.



Figure 12. Installation des préleveurs sur le site du Faubourg-Blanchot

La principale source d'émissions de métaux lourds susceptibles d'affecter le site de mesure est l'activité industrielle de la presqu'île de Doniambo. La centrale thermique de Doniambo est émettrice de métaux lourds de par la présence de ces composés dans les combustibles utilisés pour la production d'électricité : l'industriel utilise différents types de fioul (fioul lourd n°2, fioul à basse ou très

⁴⁰ Courriel échangé avec le Professeur Okuda le 13 juillet 2013.

⁴¹ ADEME, 2002. Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de qualité de l'air. ADEME – Direction de l'Air et des Transports – Département Air ; p. 26.

basse teneur en soufre) contenant entre 5 et 150 ppm de nickel⁴² et des traces d'arsenic, de cadmium et de plomb.

L'usine de valorisation du nickel, également située sur le site de Doniambo, est une importante source émettrice de nickel : la transformation, suivant un procédé pyrométallurgique, de minerai riche en nickel et susceptible de contenir des traces d'autres métaux est à l'origine d'émissions de PM₁₀.

En cas d'épisodes venteux de secteur Nord-Nord-Ouest, le site du Faubourg-Blanchot peut être affecté par les émissions en provenance de l'activité industrielle de Doniambo (Fig. 13).

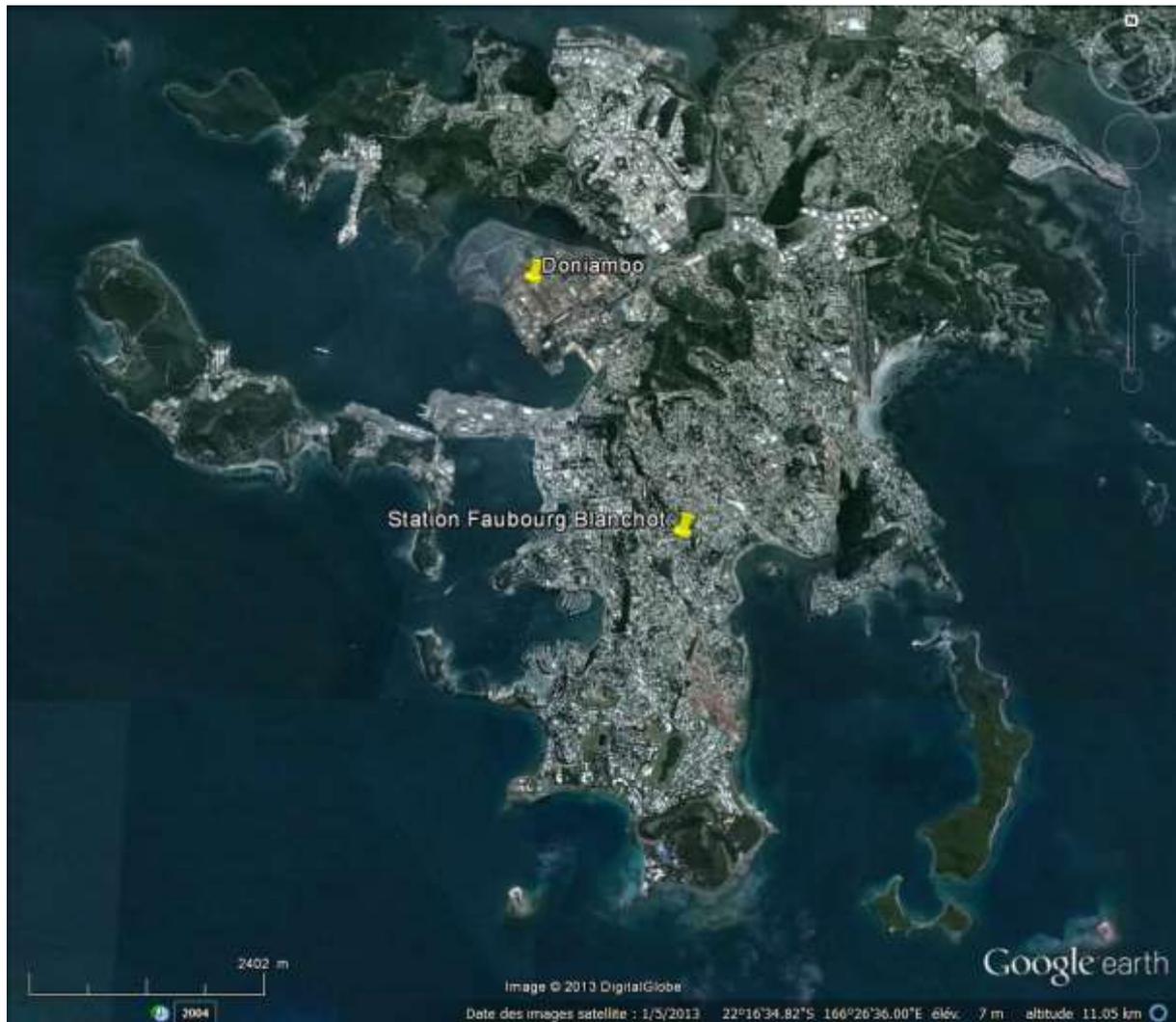


Figure 13. Localisation du site du Faubourg Blanchot et de presqu'île de Doniambo⁴³

Concernant la partie comparaison des méthodes d'analyse, des mesures ont également été effectuées à l'aide de module ACCU sur les stations fixes de Montravel, Logicoop et de l'Anse Vata (annexe 1).

⁴² Données fournies par l'industriel.

⁴³ Image Google Earth.

3.4. Période de mesure

Pour les stations fixes, 14 semaines de prélèvements ont été réalisées au cours des troisième et quatrième trimestres de l'année 2012.

Au niveau du laboratoire mobile, des soucis techniques relatifs au fonctionnement du SWAM n'ont pas permis de prélever les particules tout au long de la période d'étude. Seules 9 semaines de prélèvement ont pu être effectuées.

Le tableau 2 donne la répartition des semaines de prélèvement au cours de l'année 2012.

Tableau 2. Répartition des périodes hebdomadaires de prélèvements de PM₁₀

Nom de la série	Date de début de prélèvement	Date de fin de prélèvement	Préleveur			Méthode d'analyse	
			ACCU	SWAM	Partisol	ICP-MS	XRF
s1	13/06/2012	20/06/2012	X		X	X	X
s2	20/06/2012	27/06/2012	X		X	X	X
s3	27/06/2012	04/07/2012	X		X	X	X
s4	04/07/2012	11/07/2012	X		X	X	X
s5	11/07/2012	18/07/2012	X	X	X	X	
s6	18/07/2012	25/07/2012	X	X	X	X	X
s7	25/07/2012	01/08/2012	X	X	X	X	
s8	01/08/2012	08/08/2012	X	X	X	X	
s9	08/08/2012	15/08/2012	X *		X	X	X
s10	15/08/2012	22/08/2012	X	X	X	X	X
s11	29/08/2012	05/08/2012	X	X	X	X	
s12	05/08/2012	12/08/2012	X	X	X	X	
s13	12/08/2012	19/08/2012	X	X	X	X	
s14	19/08/2012	26/08/2012	X	X	X	X	

* Fin de prélèvement le 14/08/2012 pour l'ACCU due à une erreur de programmation.

Pour les séries s1 à s4, le SWAM n'a pas recueilli de données à cause de souci technique au niveau de la pompe d'aspiration (explosion du condensateur). L'absence de données au niveau de la série s9 est, quant à elle, due au rechargement des filtres de l'appareil.

Pour chaque appareil, le taux de fonctionnement, rapport du nombre de séries de prélèvement effectif sur le nombre de séries totales, a été calculé (Tab. 3).

Tableau 3. Taux de fonctionnement des différents préleveurs

	ACCU	SWAM	Partisol
Taux de fonctionnement (%)	100	64	100

Au niveau des méthodes d'analyse, les performances de la méthode XRF n'ont permis que de ne mesurer les concentrations en nickel lors de la période de mesure ; les concentrations en arsenic et plomb au cours de ces semaines ayant été inférieures à ses limites de détection. Pour le cadmium, cette méthode présente une insensibilité à cet élément, rendant ainsi impossible sa détection⁴⁴.

⁴⁴ BROWN J.C. Richard, JARVIS E. Kim, DISCH A. Benoit, GODDARD L. Sharon, ADRIAENSSENS Elke, CLAEYS Natacha, 2010. Comparison of ED6XRF and LA-ICP-MS with the European reference method of acid digestion-ICP-MS for the measurement of metals in ambient particulate matter. Accreditation and Quality Assurance, Volume 15, Issue 9 ; p. 501.

3.5. Paramètres météorologiques

Les principaux paramètres météorologiques susceptibles d'avoir une influence sur les concentrations en particules fines en suspension sont la vitesse du vent, sa direction et les précipitations. En effet, les PM₁₀ sont facilement dispersées par les vents dans l'air ambiant depuis leur point d'émission et peuvent facilement retomber au sol sous l'action de la pluie.

Des configurations météorologiques particulières comme les inversions thermiques favorisent généralement l'apparition de concentrations de pointe sur la ville.

A Nouméa, les vents dominants sur l'année sont majoritairement de secteurs Est-Nord/Est à Est-Sud/Est. Des vents de secteurs Ouest sont également présents, notamment dans la période correspondant à la saison fraîche, de mai à septembre⁴⁵.

Les données de précipitations et de températures relevées par Météo France pendant la période d'étude sont visibles dans le tableau 4, ainsi que les données de vents fournies par le logiciel XR.

Tableau 4. Précipitations et températures relevées pendant la période d'étude⁴⁶

Nom de la série	Date de début de prélèvement	Date de fin de prélèvement	Pluie (mm)	Température (°C)	Direction de vent prédominante
s1	13/06/2012	20/06/2012	21.8	20.0	Nord-Est
s2	20/06/2012	27/06/2012	1.5	21.0	Est Nord-Est
s3	27/06/2012	04/07/2012	1.0	22.0	Nord-Est Sud-Est
s4	04/07/2012	11/07/2012	4.7	20.0	Est Sud-Est
s5	11/07/2012	18/07/2012	0.0	21.0	Est Nord-Est
s6	18/07/2012	25/07/2012	28.7	20.0	Sud-Ouest Nord-Ouest
s7	25/07/2012	01/08/2012	14.8	19.0	-
s8	01/08/2012	08/08/2012	39.7	19.0	Nord-Ouest
s9	08/08/2012	15/08/2012	5.6	19.0	Nord-Ouest
s10	15/08/2012	22/08/2012	0.0	21.0	Nord-Est Sud-Est
s11	29/08/2012	05/08/2012	0.4	21.0	Est
s12	05/08/2012	12/08/2012	1.8	20.0	Sud Sud-Est
s13	12/08/2012	19/08/2012	2.4	21.0	Nord-Est Sud-Est
s14	19/08/2012	26/08/2012	66.7	20.0	Nord-Est Sud-Est

⁴⁵ Scal-Air, 2012. Mesure des métaux lourds dans l'air ambiant à Nouméa 2011 ; p 24.

⁴⁶ Données Météo France Nouvelle-Calédonie transmises chaque jour à la demande de Scal-Air.

Quatre semaines de fortes précipitations (supérieures à 20 mm) ont eu lieu au cours de la période d'étude : il s'agit des séries s1, s6, s8 et s14. Par action de lessivage de l'atmosphère, les précipitations favorisent la retombée des particules au sol : de faibles concentrations en PM_{10} , et donc en métaux lourds, sont ainsi attendues pour ces séries.

Au vu de la position du site du Faubourg-Blanchot par rapport au site industriel de Doniambo, les vents originaires des secteurs Nord Nord-Ouest à Ouest Sud-Ouest favorisent la dispersion des particules d'origine industrielle vers la station de mesure du Faubourg-Blanchot (voir **Fig. 13**). De fortes concentrations en particules sont ainsi attendues pour les séries s6, s8 et s9.

Les séries s6 et s8 étant caractérisées par des conditions météorologiques favorables (vents de secteur Nord-Ouest) et défavorables (fortes précipitations) à la dispersion des particules d'origine industrielle vers le site du Faubourg-Blanchot, l'analyse des concentrations en particules de ces séries permettra de déterminer lequel de ces deux facteurs environnementaux prédomine.

Le relevé de ces conditions météorologiques permet également de déterminer les éventuels paramètres susceptibles de perturber le bon fonctionnement des appareils utilisés.

4. Résultats

Les résultats présentés ici se scindent en deux parties distinctes.

La première partie des résultats réfère à l'étude comparative des trois préleveurs (méthode de prélèvement) de particules PM_{10} utilisés. Les analyses en métaux des prélèvements sur filtres ont été exclusivement réalisées à l'aide de la méthode ICP-MS dans cette partie.

Plusieurs méthodes de traitement des données ont été appliquées dans le cadre de cette étude.

Tout d'abord, le calcul des concentrations moyennes en métaux par préleveur sur l'ensemble de la période de mesure a été effectué dans le but de confirmer, ou d'infirmer, les résultats suspectés suite à l'étude bibliographique.

Dans un deuxième temps, une analyse des concentrations hebdomadaires a permis d'affiner les premiers résultats obtenus.

Le tracé des courbes d'inter-comparaison a ensuite abouti à la définition d'équivalence entre les différents préleveurs et de conclure quant à la robustesse des différentes méthodes de mesure.

La détermination d'équivalences entre les différents préleveurs a ensuite permis d'effectuer, à titre indicatif, l'ajustement des concentrations en métaux lourds issues des prélèvements ACCU sur la période 2009-2011.

La seconde partie des résultats concerne l'étude comparative des deux méthodes d'analyse en métaux des prélèvements sur filtres : l'ICP-MS et l'XRF. Les 7 séries de filtres ayant fait successivement l'objet d'analyse par XRF puis par ICP-MS ont permis de tracer des courbes de régression linéaire et d'ainsi souligner le bon accord de ces deux méthodes quant à la mesure du nickel dans les PM_{10} .

4.1. Concentrations moyennes en métaux sur les semaines de prélèvements SWAM

L'analyse des niveaux moyens de métaux sur les 14 semaines de prélèvement de cette campagne de mesure ne permet pas de définir l'exposition moyenne annuelle du site de mesure du Faubourg Blanchot.

Pour que la mesure soit considérée comme représentative, la réglementation, dictée par les directives 2004/107/CE et 2008/50/CE impose deux critères : une période de couverture annuelle de 14%, soit 8 semaines de prélèvement, sur

l'année considérée et la répartition uniforme de ces prélèvements tout au long de l'année⁴⁷.

L'étude menée ici ne satisfait donc pas le critère d'uniformité de répartition des échantillons et ne permet pas de reconstituer les moyennes annuelles au sens des directives européennes. Ce calcul a toutefois été fait à titre indicatif dans le but de comparer les valeurs obtenues à celles fixées par la réglementation.

Le calcul des concentrations moyennes en métaux a ainsi été effectué sur la base des 9 semaines de prélèvements effectifs du SWAM. Les concentrations moyennes par préleveur et par polluant peuvent par ce biais être comparées entre elles (Fig. 14 à 17).

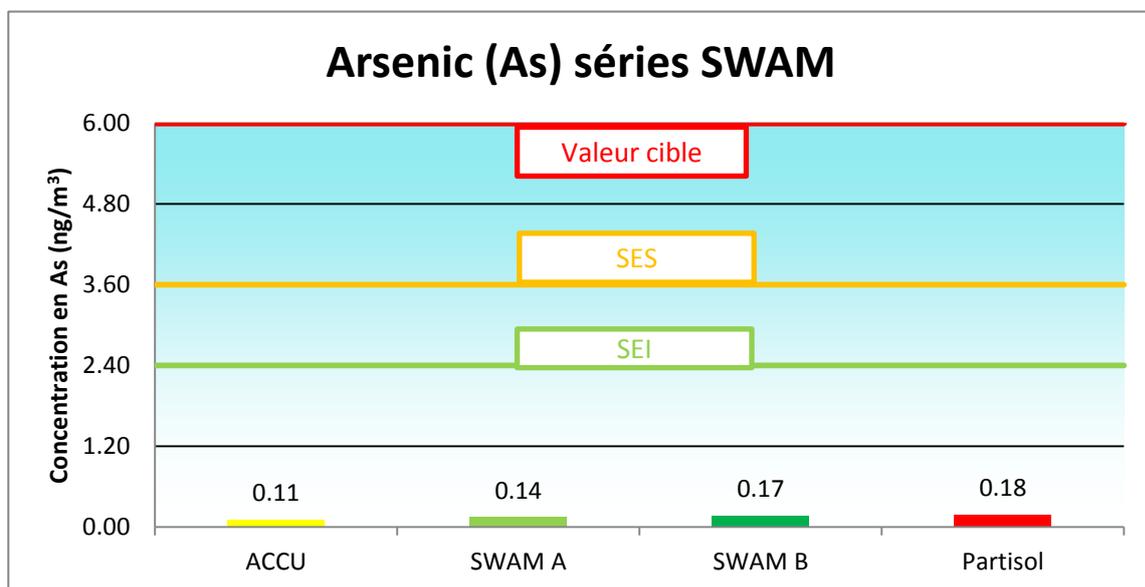


Figure 14. Concentrations moyennes calculées sur les semaines de prélèvement du SWAM en arsenic par préleveur

⁴⁷ Scal-Air, 2012. Mesure des métaux lourds dans l'air ambiant à Nouméa 2011 ; p. 26.

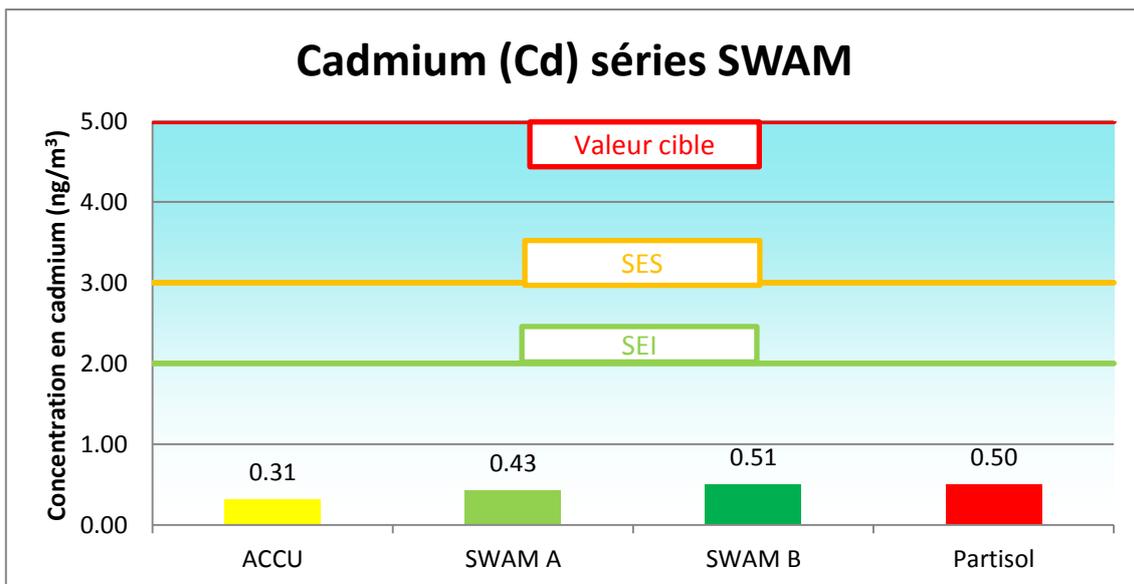


Figure 15. Concentrations moyennes calculées sur les semaines de prélèvement du SWAM en cadmium par préleveur

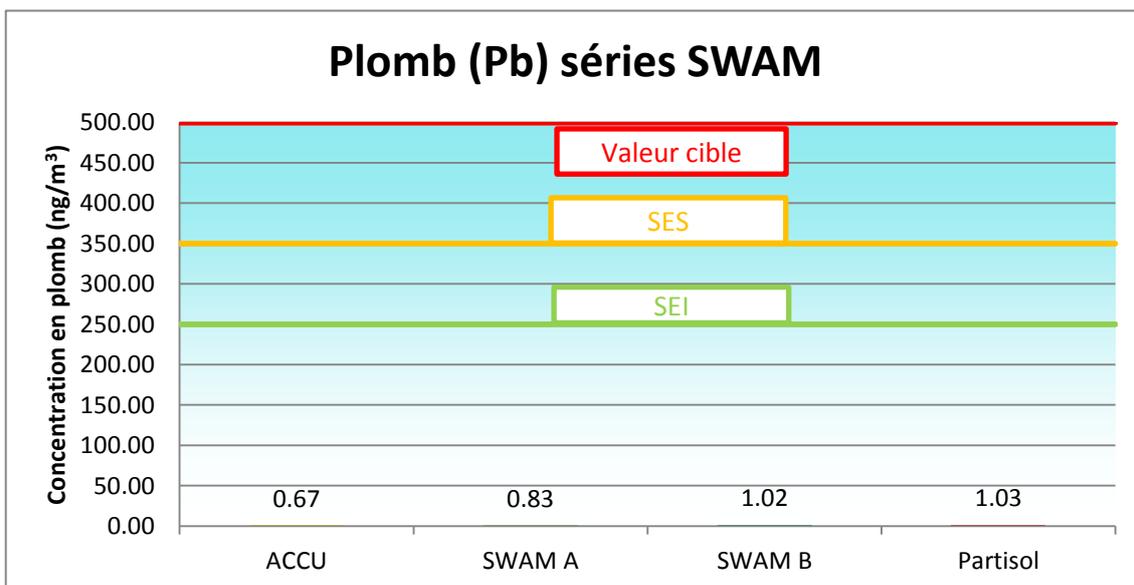


Figure 16. Concentrations moyennes calculées sur les semaines de prélèvement du SWAM en plomb par préleveur

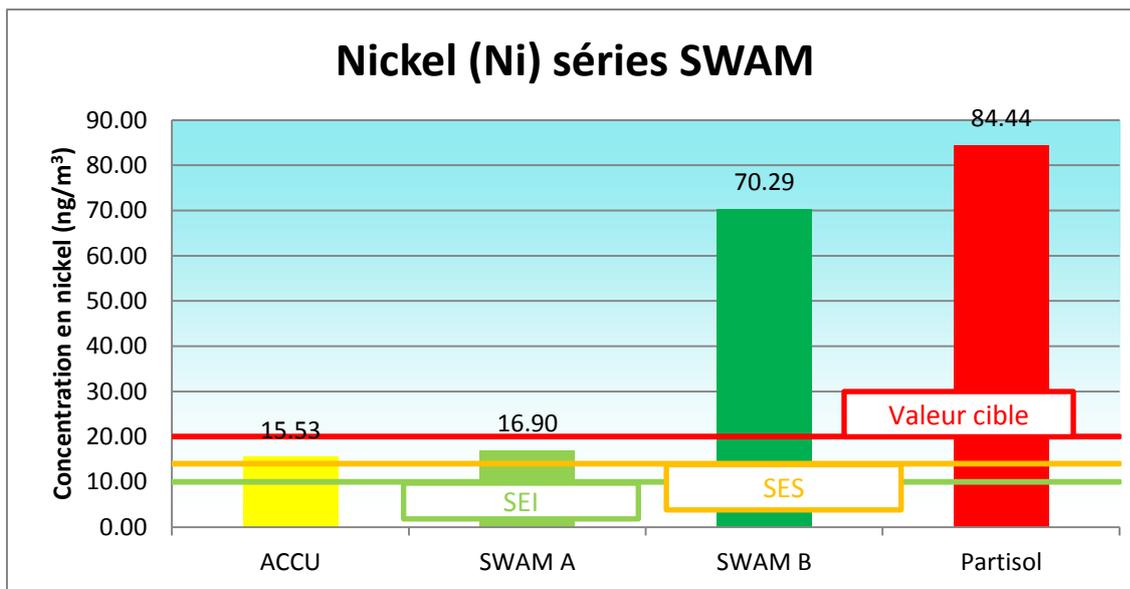


Figure 17. Concentrations moyennes calculées sur les semaines de prélèvement du SWAM en nickel par préleveur

A l'exception du cadmium, pour lequel la concentration la plus élevée est issue des prélèvements de la voie B du SWAM, les concentrations les plus élevées sont obtenues par le Partisol.

Sur l'ensemble des mesures, l'ACCU fournit des concentrations systématiquement inférieures à celles obtenues par le Partisol : si cet écart est négligeable pour le plomb au vu de la gamme de concentration mesurée (de l'ordre de 1 ng/m^3), la différence est plus significative pour les autres éléments et notamment le nickel ($15,53 \text{ ng/m}^3$ pour l'ACCU contre $84,44 \text{ ng/m}^3$ pour le Partisol). La sous-estimation de l'ACCU évoquée précédemment semble ainsi se confirmer.

A l'exception du nickel, les concentrations issues des prélèvements de la voie B du SWAM sont très proches de celles fournies par le Partisol : l'écart entre les concentrations données par les deux préleveurs est de $0,01 \text{ ng/m}^3$ tant pour l'arsenic que pour le cadmium et le plomb. Concernant le nickel, du fait des valeurs plus élevées des concentrations mesurées, l'écart est plus conséquent : de l'ordre de 14 ng/m^3 . Il semble ainsi que, pour des gammes de concentrations élevées, le SWAM induise une sous-estimation des valeurs de concentrations par rapport à celles du Partisol.

Il est à noter que des valeurs préoccupantes sont atteintes en ce qui concerne le nickel : le seuil d'évaluation supérieur est atteint par tous les préleveurs et la valeur cible par la voie B du SWAM et le Partisol. Du fait de l'absence d'autres sources d'émission de poussière de nickel dans le périmètre de Nouméa et des directions de vents observées au cours de la campagne de mesure, cette constatation va dans le sens d'une origine industrielle du nickel dans l'air ambiant ; les précédentes études menées par Scal-Air ayant montré l'exposition particulière du site du Faubourg Blanchot aux émissions de nickel⁴⁸.

⁴⁸ Scal-Air, 2012. Mesure des métaux lourds dans l'air ambiant à Nouméa 2011 ; p. 59.

Ces conclusions restent valables lorsque la période de calcul de la moyenne est étendue à l'ensemble des séries de prélèvement (annexe 2).

4.2. Analyse des séries hebdomadaires

L'étude des concentrations de métaux dans l'air ambiant par séries hebdomadaires permet de préciser les différents écarts relevés sur l'ensemble de la période de mesure. A cette échelle, il est également possible de détecter les conditions météorologiques susceptibles d'entraîner des perturbations dans le fonctionnement des appareils utilisés. Cette analyse a été effectuée pour chaque métal étudié.

4.2.1. L'arsenic

La figure 18 présente les concentrations hebdomadaires en arsenic par appareil.

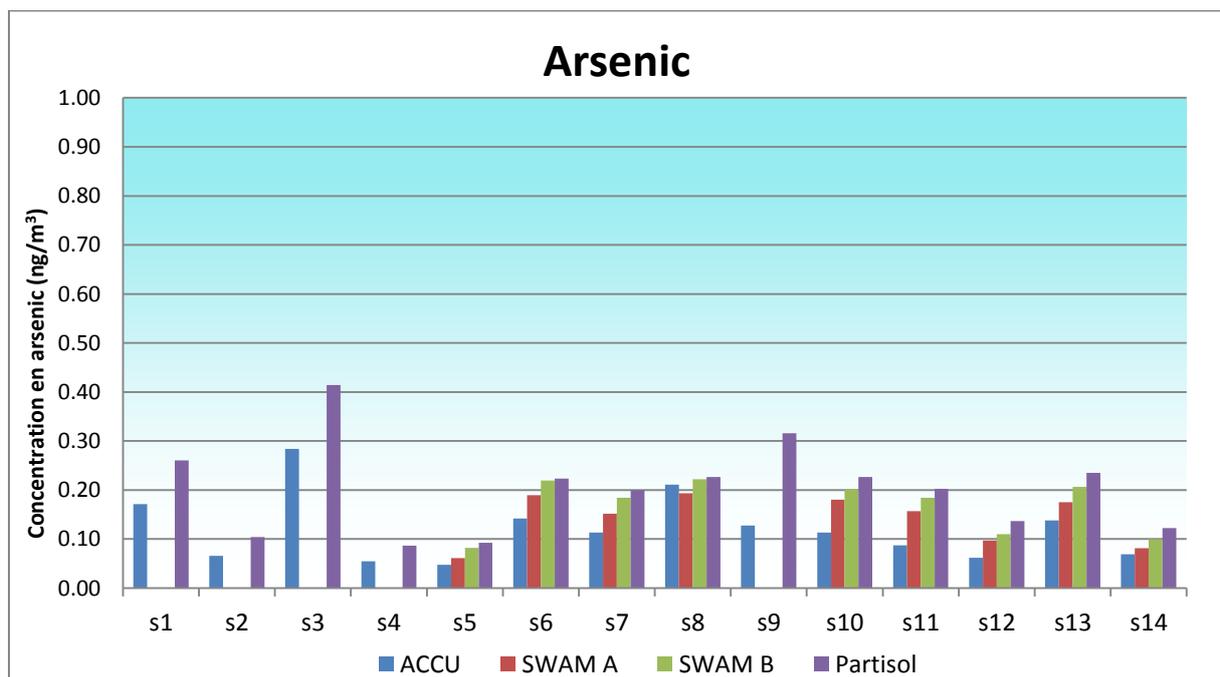


Figure 18. Concentrations en arsenic par séries

Sur l'ensemble de la période de mesure, les concentrations en arsenic restent en-dessous de la valeur du seuil d'évaluation inférieur ($2,4 \text{ ng/m}^3$) quel que soit le préleveur considéré. L'évolution globale de la concentration en arsenic est la

même quel que soit le préleveur considéré : toutefois, les valeurs de concentrations diffèrent selon les appareils. Ainsi, l'ACCU fournit toujours les concentrations les plus faibles et le Partisol les concentrations les plus élevées (écart-relatif moyen de 41,5%, Tab 5.).

Sur les semaines de prélèvement SWAM, une bonne corrélation est à souligner entre les concentrations issues de la voie B du SWAM et le Partisol : l'écart-relatif sur l'ensemble des semaines de prélèvement ne dépasse pas les 20% (maximum de 19,9% atteint lors de la série s12, Tab. 5).

Tableau 5. Paramètres statistiques des séries hebdomadaires des concentrations en arsenic

	Concentration en arsenic							
	ACCU		SWAM A		SWAM B		Partisol	
Minimum (ng/m ³)	0.05	s4 et s5	0.06	s5	0.08	s5	0.09	s4 et s5
Maximum (ng/m ³)	0.28	s3	0.19	s6 et s8	0.22	s6 et s8	0.41	s3
Médiane (ng/m ³)	0.11		0.16		0.18		0.21	
Moyenne (ng/m ³)	0.12		0.14		0.17		0.20	
Ecart-type (ng/m ³)	0.07		0.05		0.05		0.09	
Ecart-relatif moyen / Partisol (%)	41,5		24,3		10,4			

4.2.2. Le cadmium

La figure 19 présente les concentrations hebdomadaires en cadmium par appareil.

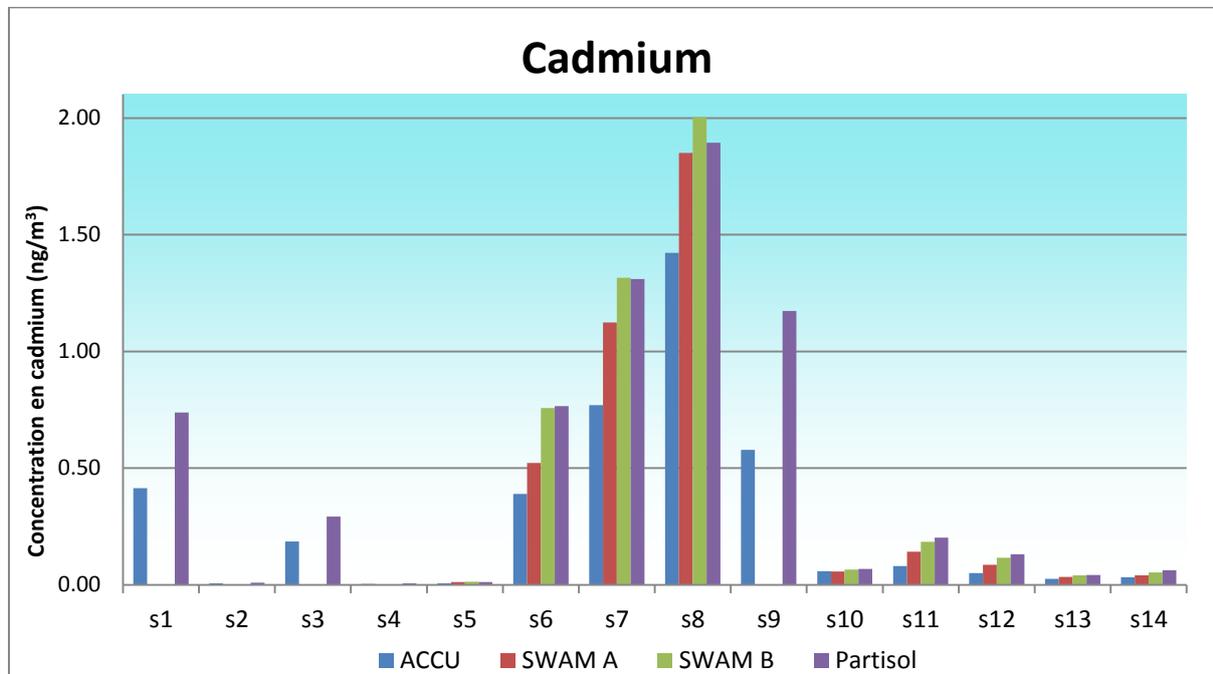


Figure 19. Concentrations en cadmium par séries

Sur l'ensemble de la période de mesure, les concentrations en cadmium restent faibles ; la valeur du seuil d'évaluation inférieur (2 ng/m^3) n'est atteinte qu'une fois (voie B du SWAM pour la série s8). L'évolution globale de la concentration en cadmium est la même quel que soit le préleveur considéré. L'ACCU fournit les concentrations les plus faibles tandis que les concentrations les plus élevées sont obtenues à l'aide de la voie B du SWAM ou du Partisol.

Une nouvelles fois, les concentrations issues des prélèvements de l'ACCU sont inférieures à celles issues des prélèvements Partisol (écart-relatif moyen de 40,4%, **Tab. 6**).

Sur les semaines de prélèvement SWAM, la correspondance entre les valeurs de concentrations fournies par la voie B du SWAM et celles fournies par le Partisol est bonne (écart-relatif maximal de 14,3% atteint pour la série s14, **Tab. 6**).

Tableau 6. Paramètres statistiques des séries hebdomadaires des concentrations en cadmium

	Concentration en cadmium							
	ACCU		SWAM A		SWAM B		Partisol	
Minimum (ng/m ³)	0.00	s4	0.01	s5	0.01	s5	0.01	s2, s4 et s5
Maximum (ng/m ³)	1.42	s8	1.85	s8	2.00	s8	1.89	s8
Médiane (ng/m ³)	0.07		0.09		0.12		0.17	
Moyenne (ng/m ³)	0.29		0.43		0.51		0.48	
Ecart-type (ng/m ³)	0.41		0.65		0.71		0.60	
Ecart-relatif moyen / Partisol (%)	40,4		20,4		6,6			

4.2.3. Le plomb

La figure 20 présente les concentrations hebdomadaires en plomb par appareil.

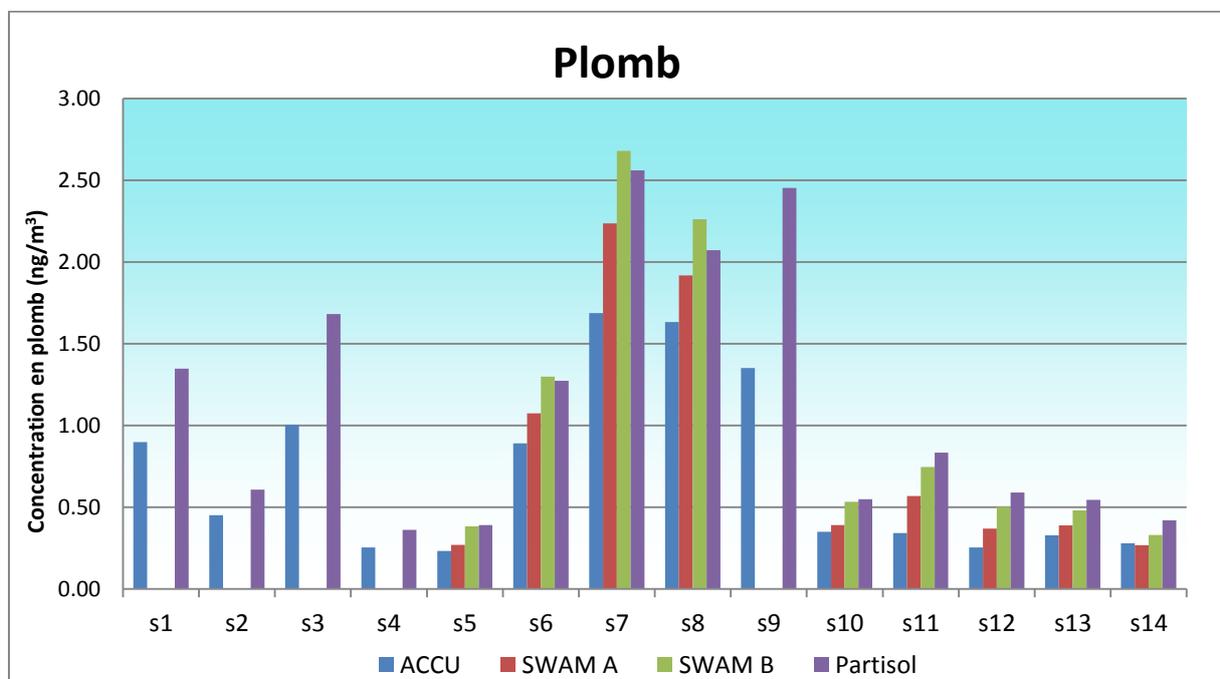


Figure 20. Concentrations en plomb par séries

Sur l'ensemble de la période de mesure, les concentrations en plomb restent très en-deçà de la valeur du seuil d'évaluation inférieur (250 ng/m³). L'évolution globale des concentrations est la même quel que soit le préleveur considéré. Les concentrations les plus faibles sont obtenues par le biais de l'ACCU et les plus élevés soit par la voie B du SWAM, soit par le Partisol.

Les concentrations issues des prélèvements de l'ACCU sont de nouveau inférieures à celles fournies par le Partisol (écart relatif moyen de 37,5%, Tab. 7).

Sur les semaines de prélèvements SWAM, la correspondance des valeurs de concentrations fournies par la voie B du SWAM avec celles fournies par le Partisol est bonne (écart relatif moyen de 8,8%, Tab. 7).

Tableau 7. Paramètres statistiques des séries hebdomadaires des concentrations en plomb

	Concentration en plomb							
	ACCU		SWAM A		SWAM B		Partisol	
Minimum (ng/m ³)	0.23	s5	0.27	s5 et s14	0.33	s14	0.36	s4
Maximum (ng/m ³)	1.69	s7	2.24	s7	2.68	s7	2.56	s7
Médiane (ng/m ³)	0.40		0.39		0.53		0.72	
Moyenne (ng/m ³)	0.71		0.83		1.02		1.12	
Ecart-type (ng/m ³)	0.53		0.75		0.88		0.79	
Ecart-relatif moyen / Partisol (%)	37,5		25,5		8,8			

4.2.4. Le nickel

La figure 21 présente les concentrations hebdomadaires en nickel par appareil.

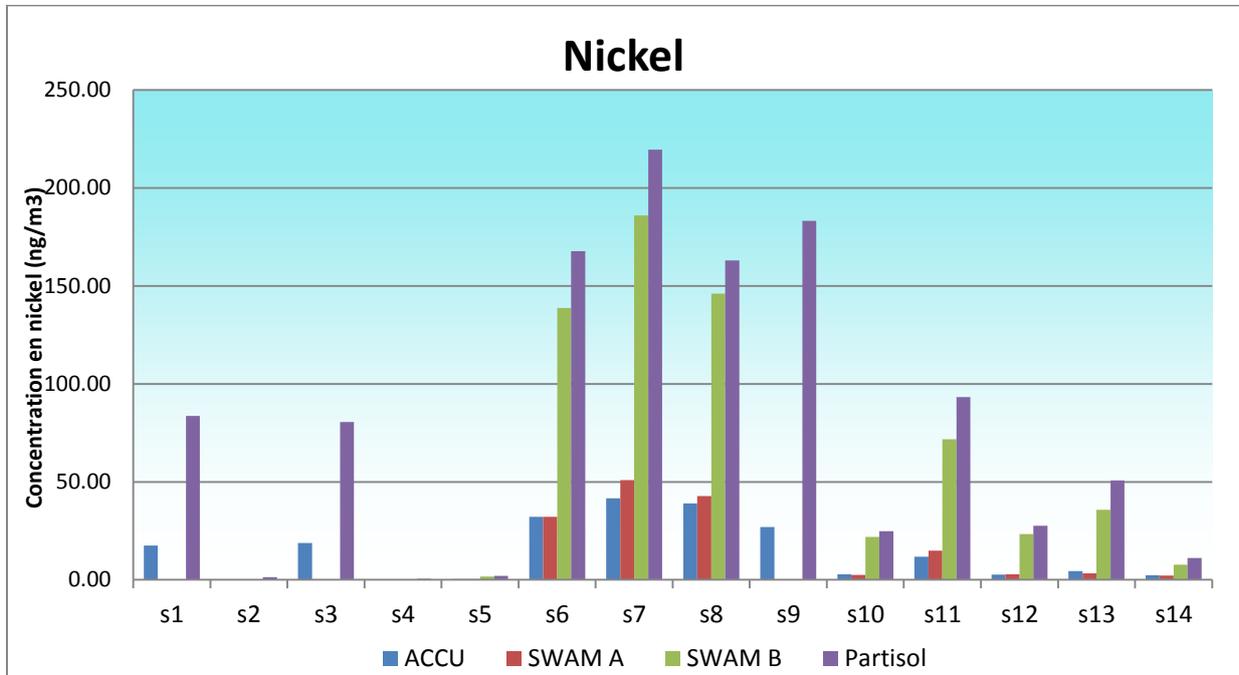


Figure 21. Concentrations en nickel par série

Sur l'ensemble de la période de mesure, les valeurs des concentrations en nickel balayent un large spectre : de $0,33 \text{ ng/m}^3$ (ACCU lors de la série s4) à $219,77 \text{ ng/m}^3$ (Partisol lors de la série s7). Un pic de concentration en nickel est observé sur la période couvrant les séries s6 à s9 : la valeur cible (20 ng/m^3) est dépassée par tous les appareils au cours de ces séries. L'évolution globale de la concentration en nickel est la même quel que soit le préleveur considéré. Les concentrations en nickel les plus faibles sont obtenues par l'ACCU et les plus élevées à l'aide du Partisol.

Les concentrations issues des prélèvements ACCU sont nettement inférieures à celles issues des prélèvements Partisol (écart relatif moyen de 82,7%, Tab. 8).

Sur les semaines de prélèvements SWAM, bien que les écarts constatés soient plus importants que dans le cas des autres éléments métalliques étudiés, la correspondance entre les concentrations fournies par la voie B du SWAM et celles fournies par le Partisol reste bonne (écart-relatif moyen de 19%, Tab. 8).

Une sous-estimation du SWAM B par rapport au Partisol apparaît ici dans le cas de concentrations élevées i.e. supérieures à 50 ng/m^3 : au-delà de cette valeur de concentration, un écart absolu de compris entre 17 et 35 ng/m^3 est systématiquement constaté entre les concentrations fournies par la voie B du SWAM

et celles fournies par le Partisol (Tab. 9), comme attendu suite aux constatations du TÜV.

Tableau 8. Paramètres statistiques des séries hebdomadaires des concentrations en nickel

Concentration en nickel								
	ACCU		SWAM A		SWAM B		Partisol	
Minimum (ng/m ³)	0.08	s4	0.37	s5	1.72	s5	0.55	s4
Maximum (ng/m ³)	41.69	s7	50.86	s7	185.95	s7	219.57	s7
Médiane (ng/m ³)	8.16		3.40		35.70		65.61	
Moyenne (ng/m ³)	14.37		16.90		70.29		79.24	
Ecart-type (ng/m ³)	15.11		19.79		69.05		75.89	
Ecart-relatif moyen / Partisol (%)	82,7		83,4		19			

Tableau 9. Calcul des écarts absolus des concentrations en nickel entre la voie B du SWAM et le Partisol

Concentration en Ni			
	SWAM B (ng/m ³)	Partisol (ng/m ³)	Ecart absolu (ng/m ³)
s5	1.72	2.08	0.37
s6	138.66	167.75	29.1
s7	185.95	219.57	33.62
s8	145.97	162.99	17.02
s10	21.84	24.88	3.04
s11	71.76	93.30	21.54
s12	23.30	27.59	4.29
s13	35.70	50.72	15.02
s14	7.74	11.09	3.35

4.2.5. Impact des conditions météorologiques

4.2.5.1. Sur le fonctionnement des préleveurs

La récupération des paramètres météorologiques auprès de Météo France concernant la période de mesure laissait entrevoir la possibilité d'estimer l'influence de tel ou tel facteur climatique sur le fonctionnement des préleveurs étudiés. Toutefois, au vu du faible nombre de prélèvements effectués, il n'a pas été possible de mettre en évidence de tels liens. De plus, les prélèvements ayant été effectués sur une seule saison climatique, les conditions météorologiques étaient sensiblement identiques d'une semaine de prélèvements à l'autre, limitant ainsi grandement la portée de l'étude envisagée.

4.2.5.2. Sur les concentrations en métaux

A l'exception de l'arsenic, pour lequel les concentrations sont relativement constantes tout au long de la période d'étude et ce quel que soit le préleveur considéré, les concentrations en métaux connaissent de fortes hausses lors des séries s6 à s9.

Une explication à ce phénomène est fournie par les conditions météorologiques prédominantes durant cette période, et notamment par l'analyse des roses des vents relatives à ces séries (**Fig. 22 à 25**).

Sur chacune de ces figures sont représentées les roses de vents, la répartition de la vitesse du vent, les variations journalières de la température et les précipitations journalières. La rose des vents est calculée sur la base de données horaires fournies par Météo France et indique l'origine du vent ainsi que la répartition par secteur ; la longueur de la flèche étant proportionnelle à l'effectif par secteur.

Il convient de noter que ces fortes concentrations en cadmium, en plomb et en nickel ont toutes été obtenues lors d'épisodes de vents de Nord-Ouest, i.e. sous les vents dominants de l'activité industrielle de Doniambo. Bien que les précipitations aient été relativement importantes lors des séries 6 à 8 (annexe 3), les concentrations sont restées à un niveau élevées : l'évolution de la pluviométrie au cours de ces séries montre une répartition inégale des précipitations au cours de la semaine. Les épisodes pluvieux se sont en effet concentrés sur une ou deux journées dans la semaine, restreignant de fait le lessivage des poussières à cette ou ces mêmes journées.

L'éventuelle influence de la température et de la pression n'a pas pu être étudiée, du fait de la constance de ces paramètres lors de la période d'étude (annexe 3).

Les facteurs déterminants semblent donc être la direction du vent et la mesure et la répartition de la pluviométrie.

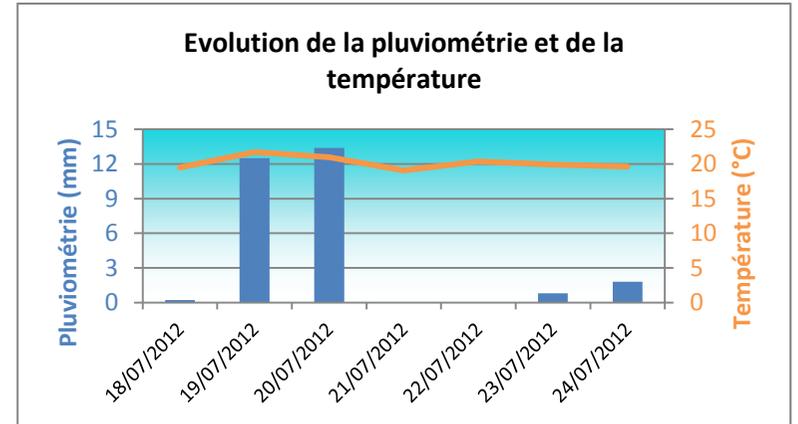
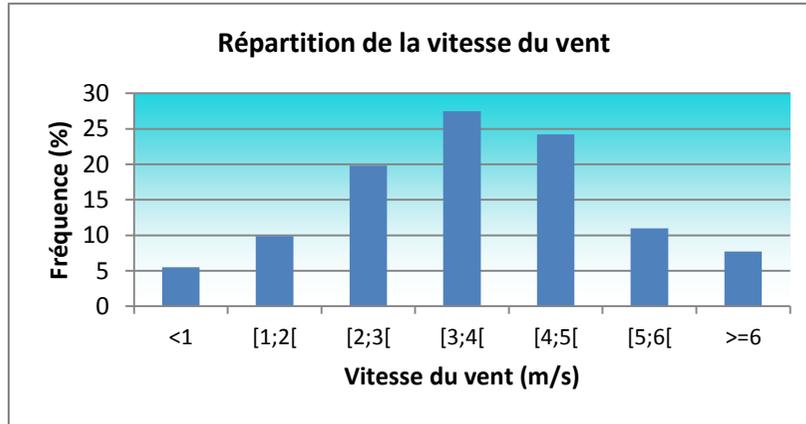
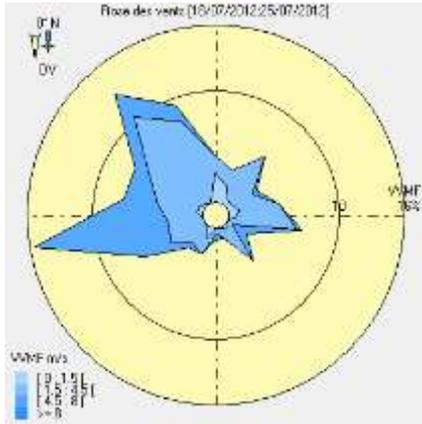


Figure 22. Conditions météorologiques série s6

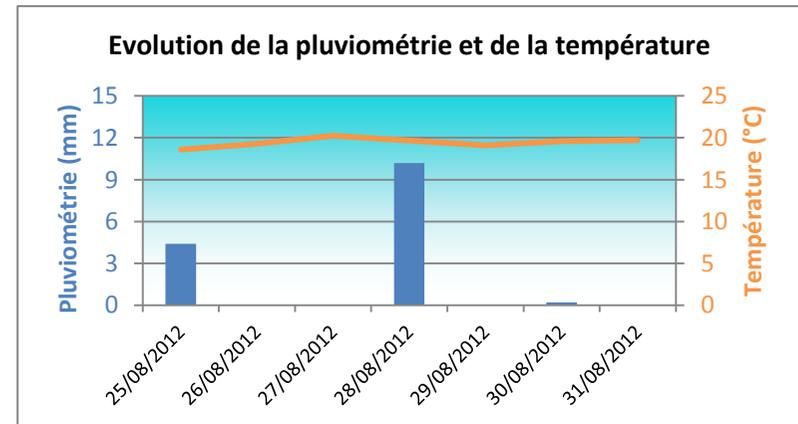
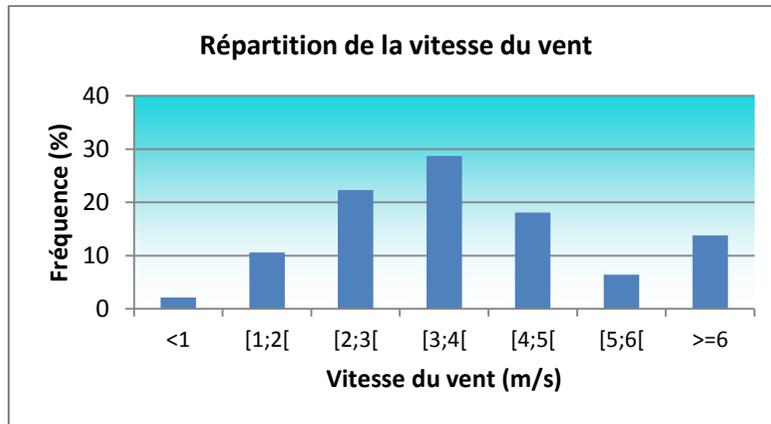
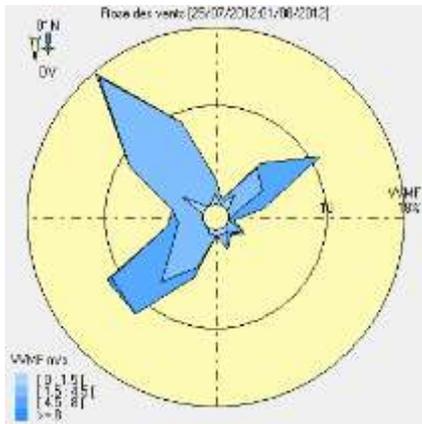


Figure 23. Conditions météorologiques série s7

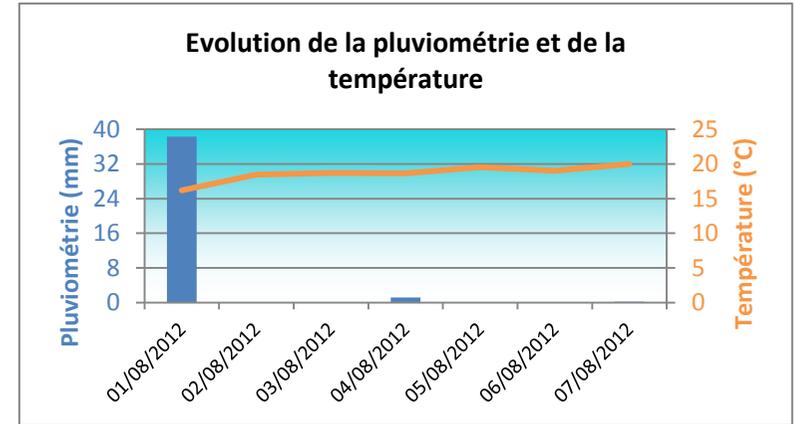
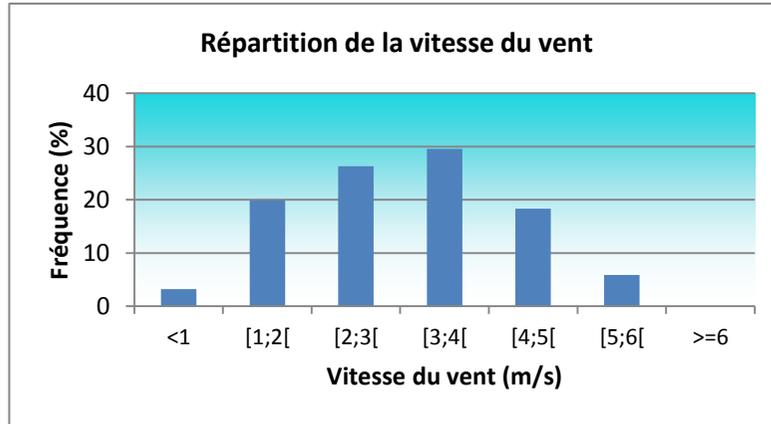
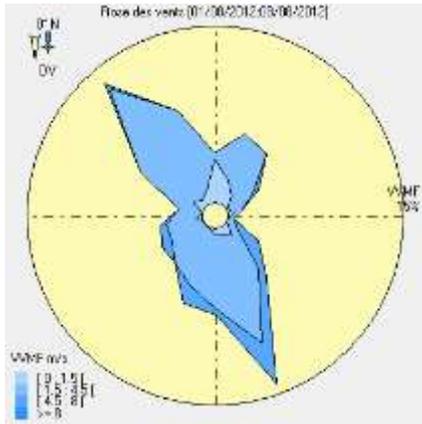


Figure 24. Conditions météorologiques série s8

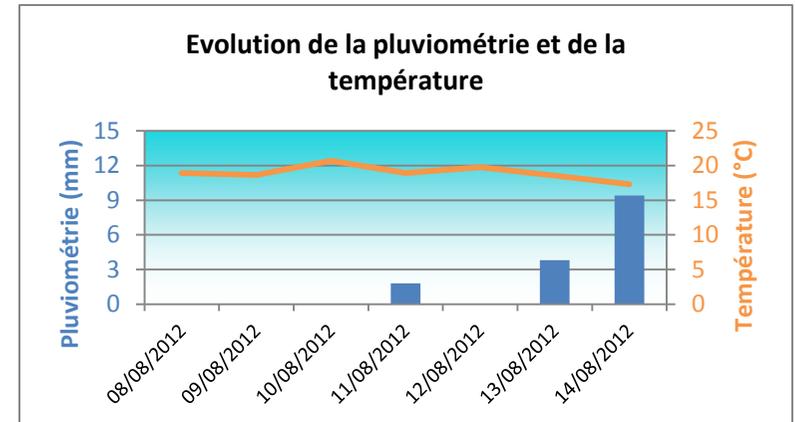
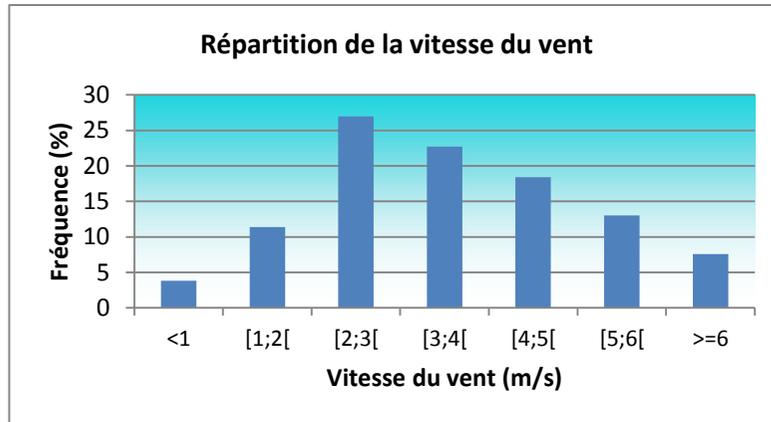
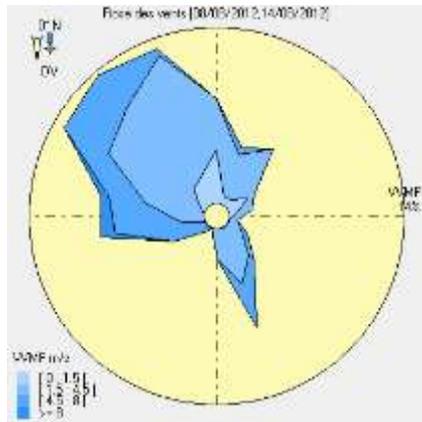


Figure 25. Conditions météorologiques série s9

4.2.6. Liens entre concentrations en PM_{10} et concentrations en métaux

La comparaison des évolutions des concentrations en PM_{10} et en métaux dans l'air ambiant permet de caractériser l'origine des émissions de ces polluants : niveaux de fonds naturels ou émissions liées à l'activité industrielle.

Les figures 26 à 29 représentent les concentrations par séries en poussières (courbe bleue) et en métaux par préleveur.

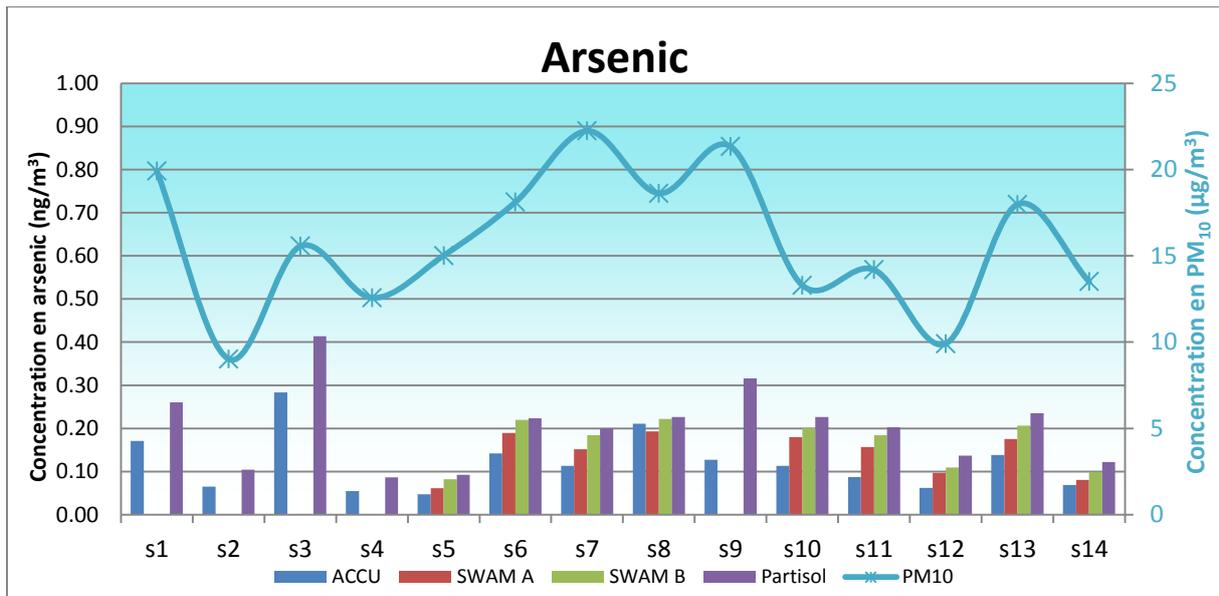


Figure 26. Concentrations par séries en arsenic et en PM_{10}

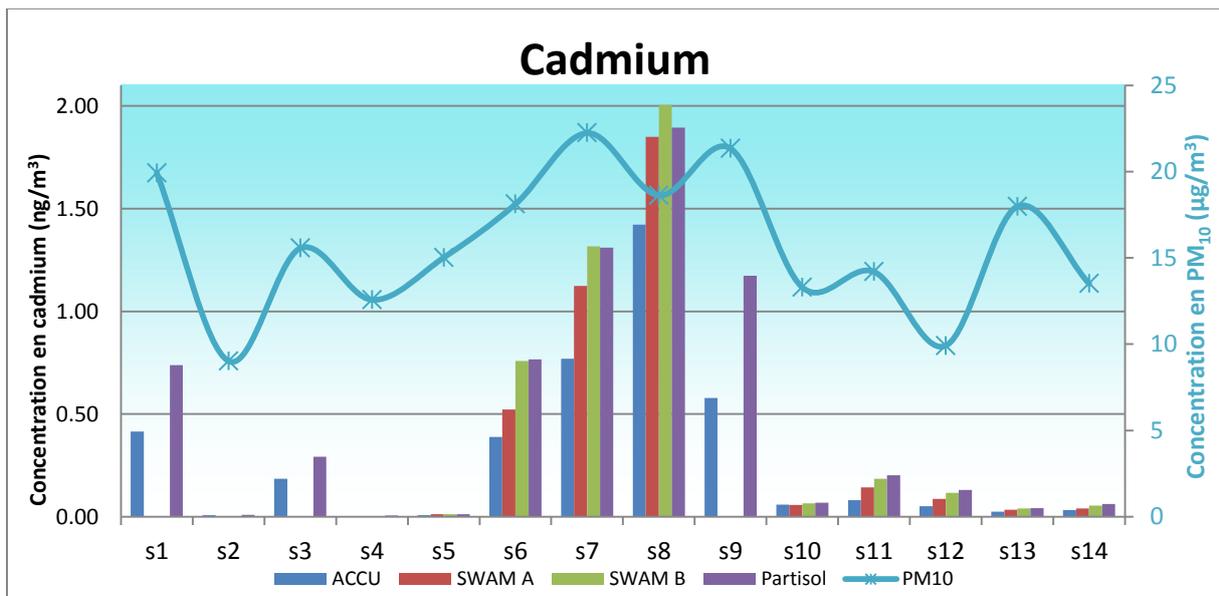


Figure 27. Concentrations par séries en cadmium et en PM_{10}

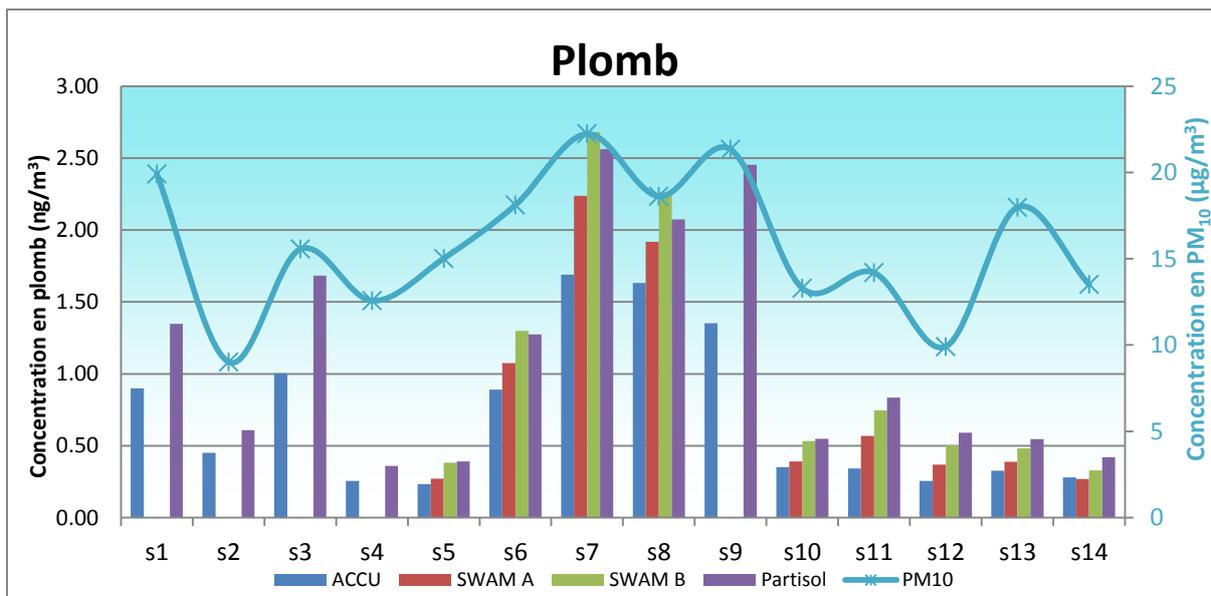


Figure 28. Concentrations par séries en plomb et en PM₁₀

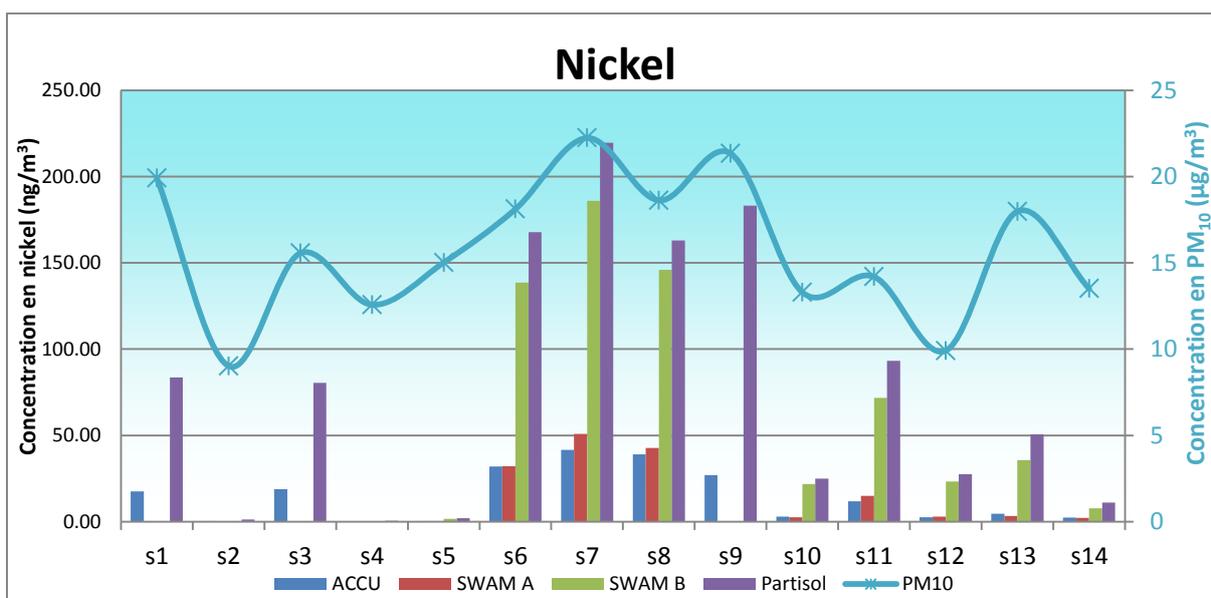


Figure 29. Concentrations par séries en nickel et en PM₁₀

Deux types de comportement sont mis en évidence par ces graphiques : un concernant l'arsenic et un concernant le cadmium, le plomb et le nickel.

Au niveau de l'arsenic et du plomb, les gammes de concentration rencontrées indiquent que ces deux éléments sont présents à l'état de traces dans l'air ambiant tout au long de la campagne de mesure. Les concentrations en arsenic ne varient pas ou peu, elles ne semblent pas être liées avec les concentrations en PM₁₀. Elles apparaissent ainsi comme caractéristiques du niveau de fonds naturel de ce métal dans l'air ambiant.

Pour le nickel, le cadmium et le plomb,, la concordance entre niveaux de concentration en PM_{10} et niveaux de concentration en métal est vérifiée pour la quasi-totalité des séries : les pics, respectivement les creux, de concentration en PM_{10} correspondent aux pics, respectivement creux, de concentration en métal ; le cas du plomb est singulier puisque les pics et les creux de concentrations en plomb, séparés au maximum par un écart de 2 ng/m^3 sont observés sur de très faibles valeurs des concentrations, de l'ordre du ng/m^3 , et sont donc très faibles à l'aune des valeurs réglementaires s'étendant de 250 à 500 ng/m^3 .

Ainsi, les concentrations en métaux lors des séries 2, 4, 5 et, dans une certaine mesure 12 et 14, sont faibles (de l'ordre de quelques ng/m^3 pour le nickel et de $0,1 \text{ ng/m}^3$ pour le cadmium) et correspondent à des creux de concentration en PM_{10} (valeurs comprises entre 10 et $12 \mu\text{g/m}^3$) ; les concentrations élevées en métaux observées lors des séries 6 à 9 sont à relier aux valeurs plus faibles de concentrations en PM_{10} observées sur ces mêmes séries. Ces constats sont à moduler pour le cadmium puisque certains pics de concentration en PM_{10} ne correspondent pas à des pics de concentration en cadmium (séries 8 et 13). De manière plus générale, les concentrations en métal suivent la même évolution que celles en PM_{10} pour ces trois éléments.

De plus, la direction de vent prédominante lors des séries 6 à 9, où sont observées les plus fortes concentrations en métaux et en PM_{10} , est le Nord-Ouest ; les vents de ces séries provenaient donc de la zone industrielle de Doniambo. Les concentrations observées en cadmium, en plomb et en nickel semblent ainsi être principalement imputables à l'activité industrielle du site de Doniambo.

Cette analyse permet de séparer les métaux étudiés en deux sous-ensembles :

- D'un côté, l'arsenic est peu sensible aux variations de concentrations en PM_{10} .
- De l'autre, le cadmium, le nickel et le plomb, dont les concentrations sont fortement corrélées, notamment sous des vents en provenance de la zone industrielle de Doniambo, à celles en PM_{10} .

Compte tenu des conditions météorologiques et des sources d'émission suspectées de PM_{10} , la présence dans l'air ambiant de fortes concentrations en cadmium, en nickel et, dans une certaine mesure, en plomb serait due à l'activité industrielle du site de Doniambo.

4.3. Inter-comparaisons des préleveurs

4.3.1. Traitements statistiques envisagés

4.3.1.1. Test de comparaison des moyennes de Student

Le test de comparaison des moyennes de Student est un test statistique visant à déterminer si deux populations ont la même moyenne à un degré de confiance donné. Cela permettrait de s'assurer de la bonne corrélation entre deux préleveurs sur une longue période de mesure. Toutefois, une condition préalable à l'application du test de Student est l'égalité des variances des populations considérées ; paramètre pouvant être testé à l'aide du test de comparaison des variances de Fisher-Snedecor. L'hypothèse sous-jacente est ici la répartition gaussienne des populations étudiées : hypothèse qu'il est possible de vérifier grâce au test d'adéquation du X^2 .

Le test d'adéquation du X^2 nécessite cependant de diviser la série de données en classes théoriques contenant au minimum 5 éléments : au vu du faible nombre de données à disposition, il n'a pas été possible de réaliser ce test et, par conséquent, celui de comparaison des moyennes de Student.

L'extension de la période de mesure, dans le souci d'obtenir un nombre de données suffisant à la réalisation du test d'adéquation du X^2 , serait judicieuse dans le cadre d'une nouvelle étude.

4.3.1.2. Traitement statistique préconisé par la documentation européenne

L'Union Européenne dispose de trois documents de référence portant sur les procédures statistiques à mener pour comparer les résultats fournis par différentes méthodes de mesure :

- La norme européenne EN 14902 relative à la méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de matière particulaire en suspension.
- La norme européenne EN 12341 relative à la détermination de la fraction particulaire MP10 de matière en suspension.
- Le guide européen de démonstration d'équivalence.

4.3.1.2.1. Traitement préconisé par les normes EN 14902 et EN 12341

La méthode de référence de mesure de l'arsenic, du cadmium, du nickel et du plomb est donnée dans la norme EN 14902 relative à la méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP10 de matière particulaire en suspension. Cette norme précise cependant que « le prélèvement doit être réalisé à l'aide d'un préleveur de MP 10 conforme aux exigences de l'EN 12341 »⁴⁹.

Le traitement statistique préconisé par la norme EN 12341 est basé sur :

- La comparabilité des échantillonneurs candidats.
- La comparabilité des échantillonneurs candidats et de l'échantillonneur de référence.

Outre les contraintes relatives au choix des sites de prélèvements, la série de données servant de base à la comparaison doit être au minimum constituée de 40 mesures.

Il s'agit alors de calculer l'écart-type des concentrations moyennes et les intervalles de confiance bilatéraux des échantillonneurs candidats dans des gammes de concentration définies et de vérifier leur compatibilité avec un critère défini dans la norme portant sur la détermination d'intervalle de confiance à 95%.

Si ce critère est respecté, la comparabilité de l'échantillonneur candidat et de celui de référence est alors testée par méthode graphique : il s'agit de vérifier que la fonction d'équivalence à la référence, définie comme $y = f(x)$ (où y est la concentration fournie par l'échantillonneur et x celle fournie par l'échantillonneur de référence) se situe dans une enveloppe d'acceptation bilatérale définie suivant la gamme de concentrations rencontrée⁵⁰.

4.3.1.2.2. Traitement préconisé par le guide européen de démonstration d'équivalence

Ce document décrit une procédure fondée sur les mêmes aspects que la démarche décrite dans les normes EN 14902 et EN 12341.

Il indique les conditions expérimentales d'obtention des données : un minimum de 4 comparaisons sur au moins deux sites différents, et de préférence lors de saisons différentes, doit être assuré. Chacune de ces comparaisons doit comporter un minimum de 40 jeux de données journalières, i.e. une donnée issue de la méthode

⁴⁹ NF EN 14902, 2005. Qualité de l'air ambiant – Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP 10 de matière particulaire en suspension ; p. 8.

⁵⁰ NF EN 12341, 1999. Qualité de l'air – Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension ; p. 6 et s.

de référence sur 24 heures et une donnée provenant d'un des échantillonneurs candidats sur ces mêmes 24 heures⁵¹.

Ce traitement consiste à calculer les incertitudes entre les différents échantillonneurs candidats et entre les échantillonneurs candidats et la méthode de référence, et à vérifier leur adéquation avec des critères définis suivant les gammes de concentrations rencontrées. Il peut être nécessaire, le cas échéant, de calibrer les données à disposition pour satisfaire les critères définis dans ce guide⁵².

4.3.2. Traitement statistique appliqué aux données

Au vu des moyens à disposition et des objectifs affichés de l'étude, le traitement préconisé par le guide européen de démonstration d'équivalence n'a pas pu être appliqué : le nombre de données disponibles et l'utilisation d'un seul préleveur candidat par type d'appareil ne permettaient pas de satisfaire aux exigences de ce guide. De plus, le but de cette étude étant de déterminer de simples formules de passage entre les concentrations fournies par les différents préleveurs à disposition, et non de démontrer leur éventuelle équivalence à la méthode de référence, la complexité des calculs à mener n'apparaissait pas adaptée aux besoins de l'étude. La procédure du guide européen de démonstration d'équivalence n'a ainsi pas été retenue.

Le traitement statistique préconisé par la norme NF EN 12341 ne pouvait toutefois pas être appliqué en l'état ; la comparabilité des échantillonneurs candidats ne pouvant être testée du fait de l'absence d'un deuxième préleveur candidat par type d'appareils. Seule la comparabilité de l'échantillonneur candidat et de l'échantillonneur de référence a été étudiée ; la portée des résultats de cette procédure étant cependant diminuée par le faible nombre de mesures disponibles.

Les opérations réalisées pour chaque série de données sont les suivantes :

- Calcul de la fonction d'équivalence par régression linéaire du type $y = ax + b$ où y représente la concentration issue du préleveur candidat, x celle issue du préleveur de référence en utilisant l'analyse par régression linéaire, a la pente et b l'ordonnée à l'origine ;
- Calcul des enveloppes d'acceptation bilatérales définies par $x \pm W\%$. Dans le cas de l'étude, W est successivement égal à 10, 12,5 et 15% (la norme définissant les enveloppes dans des gammes de concentrations peu pertinentes dans le cas de l'étude, l'initiative a été prise de les redéfinir pour satisfaire aux besoins rencontrés) ;
- Calcul de la fonction d'équivalence idéale ;
- Représenter ces quatre courbes sur un même graphique.

⁵¹ EC Working Group on Guidance for the Demonstration of the Equivalence, 2010. Guide to the demonstration of equivalence for ambient air monitoring methods ; p. 57-58.

⁵² *Ibid.* p.59 et s.

Si le coefficient de corrélation R^2 est tel que $R^2 \geq 0.95$ et que la courbe représentative de la fonction d'équivalence se situe entre les deux enveloppes bilatérales, « l'échantillonneur candidat satisfait aux prescriptions pour être équivalent à la référence »⁵³.

Pour chaque métal étudié, ce traitement a été appliqué à l'ACCU et à la voie B du SWAM en prenant comme référence le Partisol et à l'ACCU avec la voie B du SWAM comme référence ; le SWAM ayant été utilisé simultanément avec l'ACCU sur plusieurs autres sites de mesure à Nouméa, d'autres formules de conversion pourront ainsi être déterminées si la corrélation entre les données SWAM et ACCU s'avère satisfaisante.

Il convient de rappeler que la satisfaction des deux critères, valeur du coefficient de corrélation $R^2 \geq 0.95$ et position de la courbe représentative de la fonction d'équivalence entre les enveloppes bilatérales, est uniquement nécessaire à l'obtention de l'équivalence à la méthode de référence : il est alors possible de considérer les concentrations brutes issues du préleveur candidat comme fiables. La définition d'une simple équivalence entre deux préleveurs, i.e. la détermination d'une formule de passage entre les concentrations fournies par les appareils concernés, peut être obtenue par la simple satisfaction du critère portant sur le coefficient de corrélation.

Les caractéristiques des traitements prescrits par la documentation européenne et celles de celui appliqué dans le cadre de l'étude sont indiquées dans le tableau 10.

⁵³ NF EN 12341, 1999. Qualité de l'air – Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension ; p. 11.

Tableau 10. Caractéristiques des traitements prescrits par la documentation européenne et de celui appliqué dans l'étude

Caractéristiques	NF EN 12 341	Guide européen d'aide à la démonstration d'équivalence	Traitement appliqué dans le cadre de l'étude
Nombre de comparaisons	1 ou plus	4	1
Nombre de séries de données par comparaison	40	40	14 pour l'ACCU 9 pour le SWAM
Nombre de sites de prélèvements	1 ou plus	2	1
Comparabilité des échantillonneurs candidats	X	X	
Comparabilité des échantillonneurs candidats et de l'échantillonneur de référence	Représentation graphique de fonctions d'équivalence	Détermination de l'incertitude élargie du candidat par rapport à la référence	Représentation graphique des fonctions d'équivalence

L'étude de la répartition granulométrique des particules de métaux lourds a également été effectuée en calculant le rapport de la concentration moyenne en métaux de la voie A du SWAM et de la concentration moyenne en métaux de la voie B du SWAM ; la voie A du SWAM mesurant les PM_{2,5} et la voie B les PM₁₀.

4.3.3. Résultats

4.3.3.1. ACCU-Partisol

Pour tous les éléments métalliques considérés, la courbe représentative de la fonction d'équivalence ACCU=f(Partisol) se situe en-dessous des enveloppes inférieures définies à 15%, confirmant ainsi la sous-estimation de l'ACCU constatée précédemment (Fig. 30 à 33).

Bien que des variations soient observées en fonction de l'élément métallique considéré, la corrélation reste globalement bonne quel que soit le métal étudié même si le critère $R^2 \geq 0.95$ n'est satisfait que dans le seul cas du cadmium ; la plus faible valeur observée pour le coefficient de corrélation R^2 étant de 0,78 (cas de l'arsenic, Tab. 11).

Au niveau des coefficients d'ajustement a et b , leurs valeurs diffèrent sensiblement d'un élément à un autre : la valeur du coefficient a est relativement constante pour l'arsenic, le cadmium et le plomb (de l'ordre de 0,65) mais est radicalement différente pour le nickel (environ 0,19) et celle de b est différente pour tous les éléments (Tab. 11). Il semble ainsi que le biais entre les deux préleveurs ne soit pas systématique et dépende de l'élément considéré (Tab. 11).

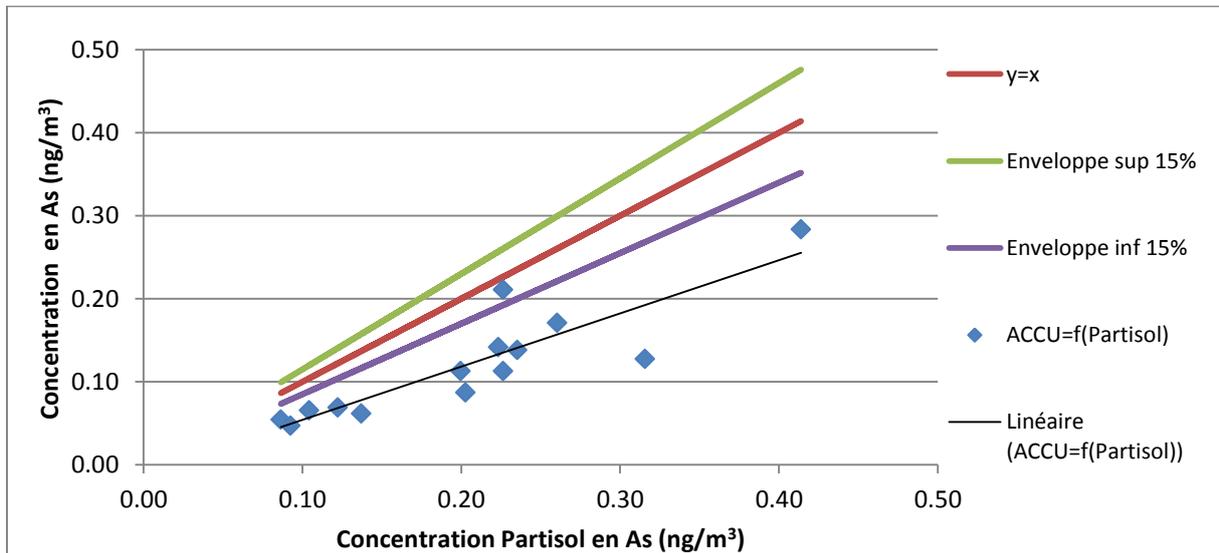


Figure 30. Fonction d'équivalence ACCU-Partisol pour l'arsenic avec enveloppes à 15%

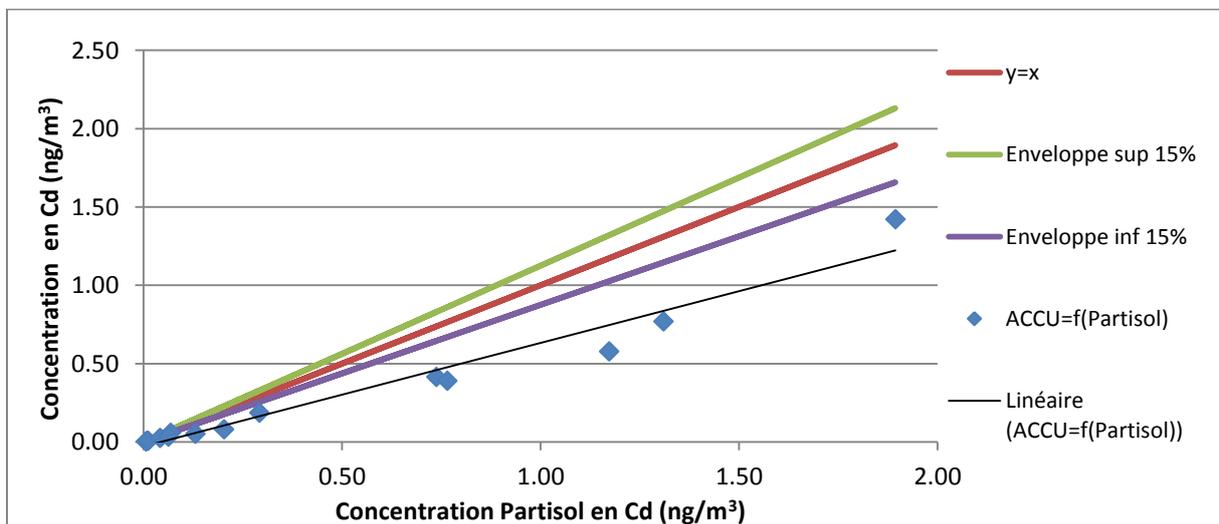


Figure 31. Fonction d'équivalence ACCU-Partisol pour le cadmium avec enveloppes à 15%

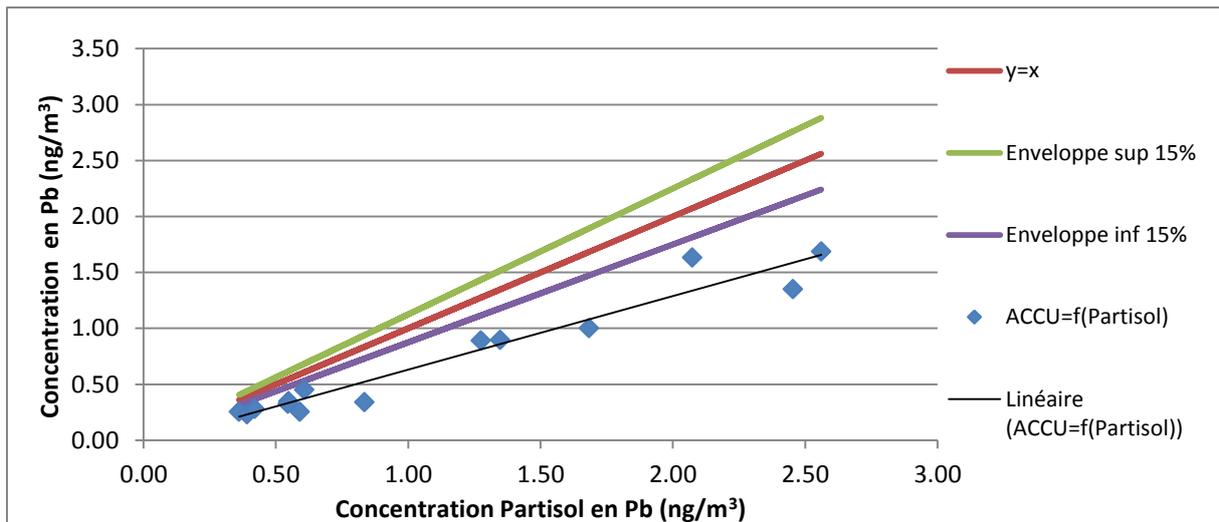


Figure 32. Fonction d'équivalence ACCU-Partisol pour le plomb avec enveloppes à 15%

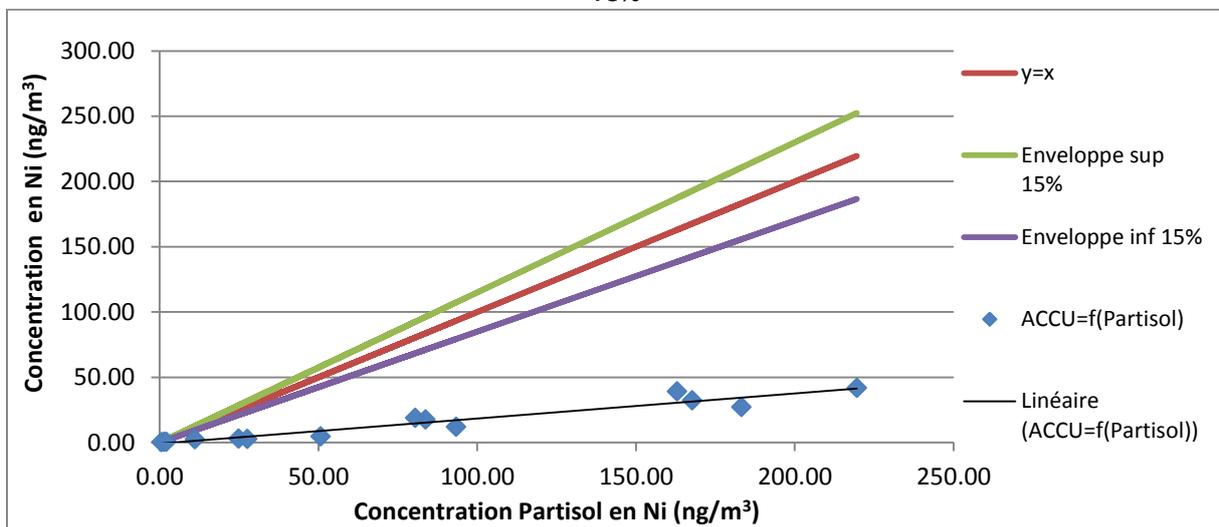


Figure 33. Fonction d'équivalence ACCU-Partisol pour le nickel avec enveloppes à 15%

Tableau 11. Paramètres des fonctions d'équivalence ACCU-Partisol

Élément	Coefficients d'ajustement		R ²	Position de la courbe représentative de la fonction d'équivalence
	a	b (ng/m ³)		
As	0,6421	- 0,0102	0,77623	En-dessous enveloppe inférieure 15%
Cd	0,6606	- 0,029	0,959	En-dessous enveloppe inférieure 15%
Pb	0,6571	- 0,025	0,9428	En-dessous enveloppe inférieure 15%
Ni	0,1921	- 0,8525	0,9307	En-dessous enveloppe inférieure 15%

La valeur minimale de 0,95 pour le coefficient de corrélation R^2 est atteinte dans le seul cas du cadmium : l'ACCU est donc susceptible d'obtenir l'équivalence au Partisol pour cet unique élément. Il ne satisfait toutefois pas au critère de position de la courbe représentative de la fonction d'équivalence qui doit être située entre les deux enveloppes bilatérales.

L'ACCU ne satisfait donc pas les critères d'équivalence pour tous les éléments considérés.

Les valeurs des coefficients de corrélation sont néanmoins satisfaisantes pour tous les éléments, à l'exception de l'arsenic : il est alors possible de considérer les coefficients d'ajustement comme suffisamment robustes pour permettre la conversion des mesures ACCU en mesures Partisol et inversement.

4.3.3.2. SWAM B - Partisol

Les courbes représentatives des fonctions d'équivalence entre la voie B du SWAM et le Partisol se situent entre les enveloppes inférieures et supérieures pour tous les éléments, mais à des définitions différents : 10% pour le cadmium et le plomb et 15% pour l'arsenic et le nickel (Fig. 34 à 37).

La corrélation reste excellente quel que soit l'élément considéré : $R^2 \geq 0,95$ pour tous les polluants (Tab. 12). Les valeurs des coefficients d'ajustement sont quant à elles variables selon le métal étudié : la valeur de a est supérieure à 1 dans le cas de l'arsenic, du cadmium et du plomb et inférieure à 1 dans le cas du nickel). Les valeurs de b suivent une répartition similaire à celles de a : voisines pour l'arsenic, le cadmium et le plomb (comprises entre 0,01 et 0,15 ng/m³) et radicalement différente pour le nickel (de l'ordre de 2,2 ng/m³). Cela peut s'expliquer par les gammes de concentrations rencontrées : faibles pour les trois premiers éléments cités (≤ 5 ng/m³) et élevées dans le cas du nickel (jusqu'à plus de 200 ng/m³).

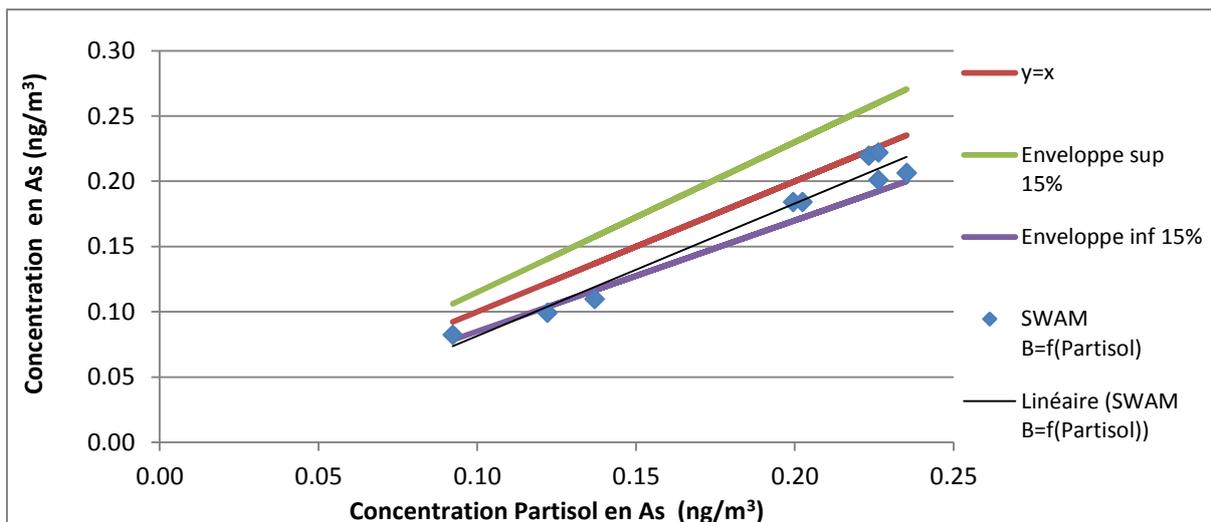


Figure 34. Fonctions d'équivalence SWAM B-Partisol pour l'arsenic avec enveloppes à 15%

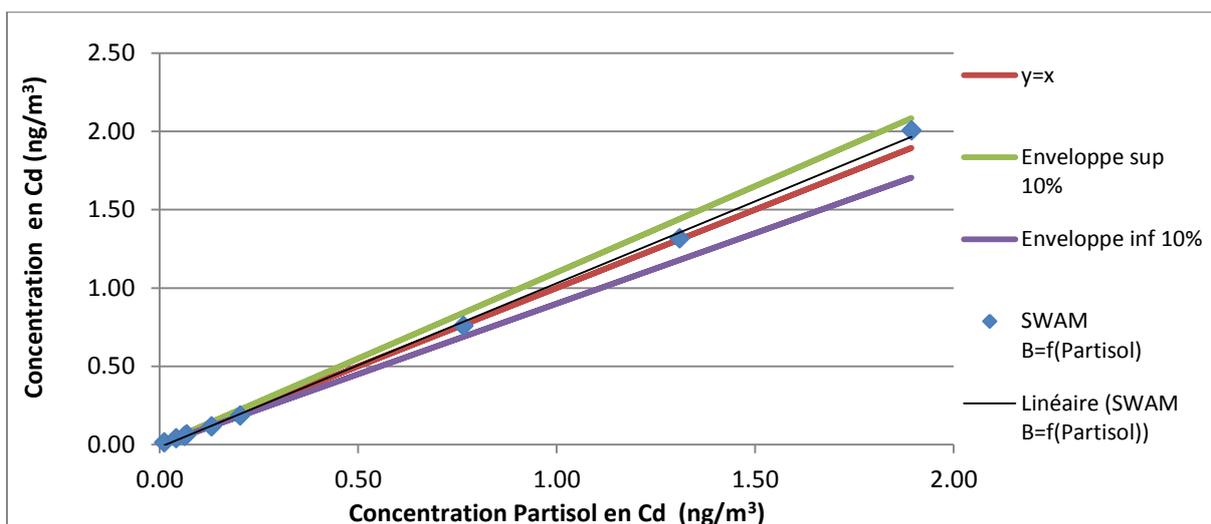


Figure 35. Fonctions d'équivalence SWAM B-Partisol pour le cadmium avec enveloppes à 10%

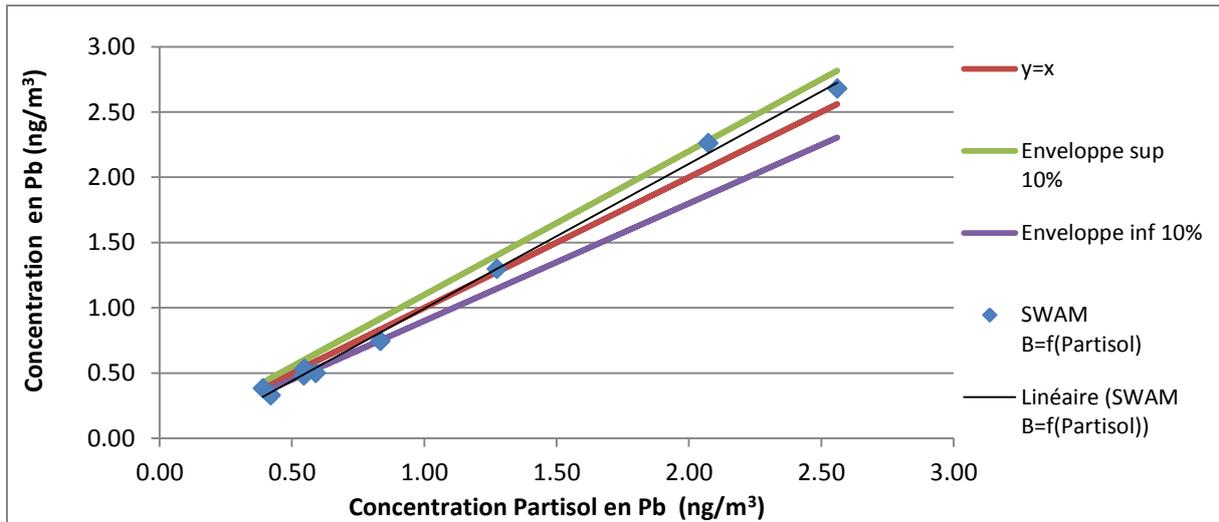


Figure 36. Fonctions d'équivalence SWAM B-Partisol pour le plomb avec enveloppes à 10%

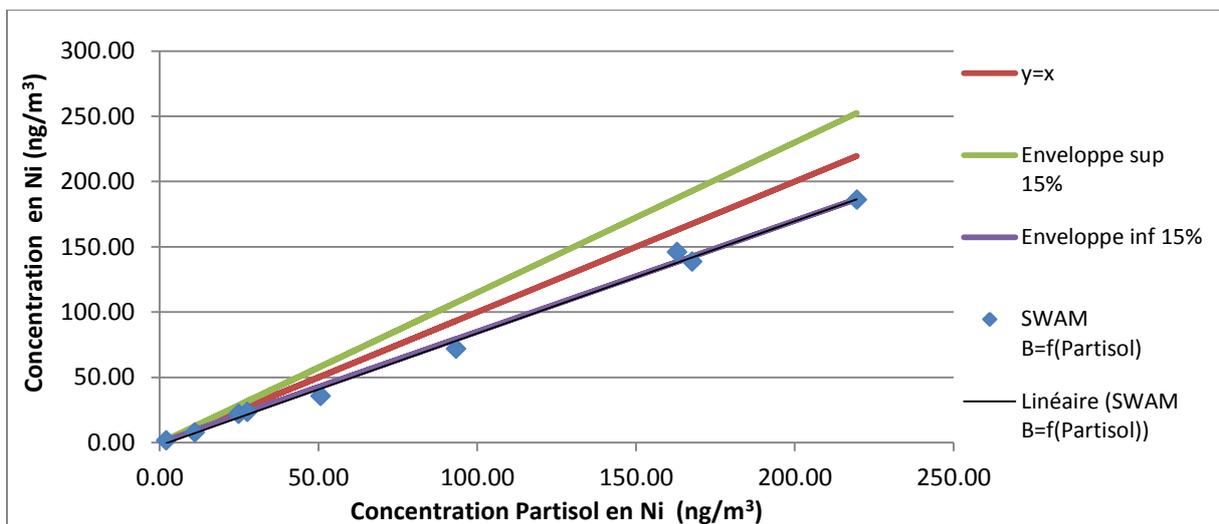


Figure 37. Fonctions d'équivalence SWAM B-Partisol pour le nickel avec enveloppes à 15%

Tableau 12. Paramètres des fonctions d'équivalence SWAM B-Partisol

Elément	Equation		R ²	Position de la courbe représentative de la fonction d'équivalence
	a	b (ng/m ³)		
As	1,0135	- 0,0198	0,9697	Entre enveloppes 15% en grande partie
Cd	1,0462	- 0,0161	0,9989	Entre enveloppes 10%
Pb	1,109	- 0,114	0,9969	Entre enveloppes 10% (exception du premier point)
Ni	0,8586	- 2,2082	0,9957	Confondue avec enveloppe inférieure 15%

Le tracé de la fonction d'équivalence SWAM-Partisol pour le nickel concernant seulement les valeurs les plus faibles des concentrations en nickel (concentrations inférieures à 30 ng/m³) observées sur la période de mesure a été également effectué ; ceci dans le but de déterminer si la gamme de concentrations étudiées était la cause des différences des valeurs des coefficients d'ajustement. Les valeurs de ces derniers restants sensiblement différentes de ceux des autres métaux (Tab. 13), cette hypothèse semble être invalidée, suggérant ainsi une spécificité liée à la nature de l'élément étudié.

Tableau 13. Paramètres de la fonction d'équivalence SWAM B-Partisol pour les faibles valeurs de Ni

Elément	Equation		R ²
	a	b (ng/m ³)	
Ni	0.8732	- 0.6823	0.9721

La valeur minimale de 0,95 pour le coefficient de corrélation R^2 est respectée pour tous les métaux étudiés. Le critère de position de la courbe représentative de la fonction d'équivalence est également satisfait puisqu'elles sont toutes situées entre les enveloppes bilatérales, à l'exception de quelques points.

Le SWAM semble donc remplir les critères d'équivalence pour tous les polluants étudiés. Cependant, en considérant les valeurs des coefficients d'ajustement obtenues, le constat est plus nuancé : les valeurs de a et de b pour l'arsenic, le cadmium et le plomb sont respectivement proches de 1 et de 0 mais s'en éloignent dans le cas du nickel. Il est donc nécessaire d'appliquer un facteur correctif relativement important aux concentrations en nickel fournies par les prélèvements SWAM pour qu'elles soient équivalentes à celles données par les prélèvements Partisol.

A défaut d'une équivalence stricte, les fonctions d'équivalence calculées, toutes caractérisées par une excellente valeur de coefficient de corrélation, permettent le passage entre les mesures SWAM et Partisol.

4.3.3.3. ACCU - SWAM B

Les courbes représentatives des fonctions d'équivalence ACCU - SWAM B se situent hors des enveloppes d'acceptation bilatérales définies à 15% (Fig. 38 à 41).

Bien que des variations soient observées en fonction de l'élément métallique considéré, la corrélation reste globalement bonne quel que soit le métal étudié ; la

plus faible valeur observée pour le coefficient de corrélation R^2 étant de 0,73 (cas de l'arsenic, Tab. 14).

Au niveau des coefficients d'ajustement a et b, leurs valeurs diffèrent sensiblement d'un élément à un autre : la valeur de la pente a est relativement constante pour le cadmium et le plomb (de l'ordre de 0,67) mais est radicalement différente pour le nickel (environ 0,24) et l'arsenic (environ 0,78). La valeur de l'ordonnée à l'origine b est du même ordre de grandeur pour l'arsenic, le cadmium et le plomb (environ $-0,25\text{ng/m}^3$) mais est sensiblement différente pour le nickel (de l'ordre de -2ng/m^3 , Tab. 14). Il semble ainsi que le biais entre les deux préleveurs n'est pas systématique et dépende de l'élément considéré (Tab. 14).

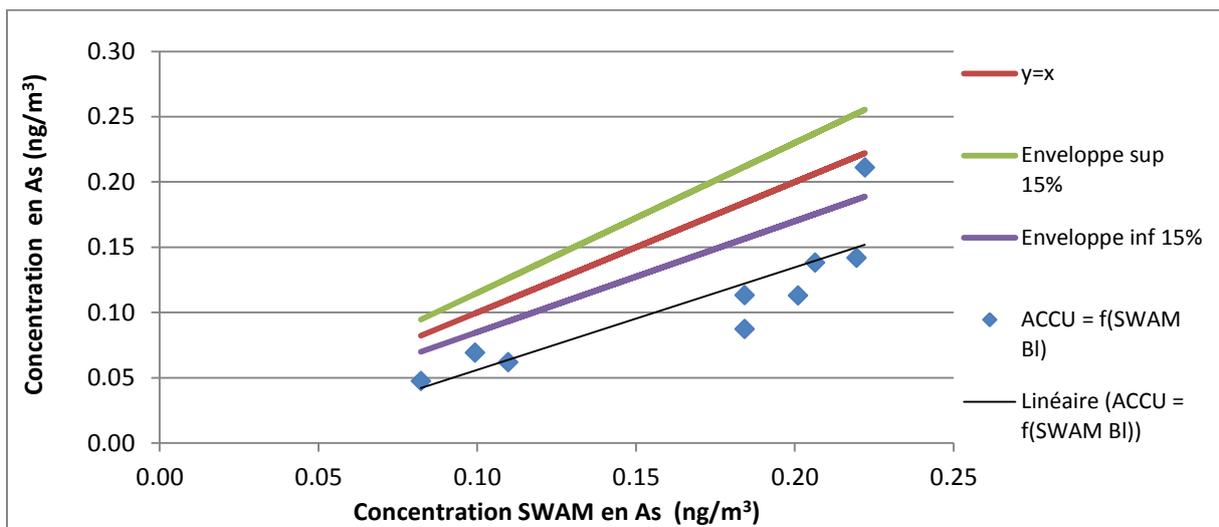


Figure 38. Fonction d'équivalence ACCU-SWAM pour l'arsenic avec enveloppes à 15%

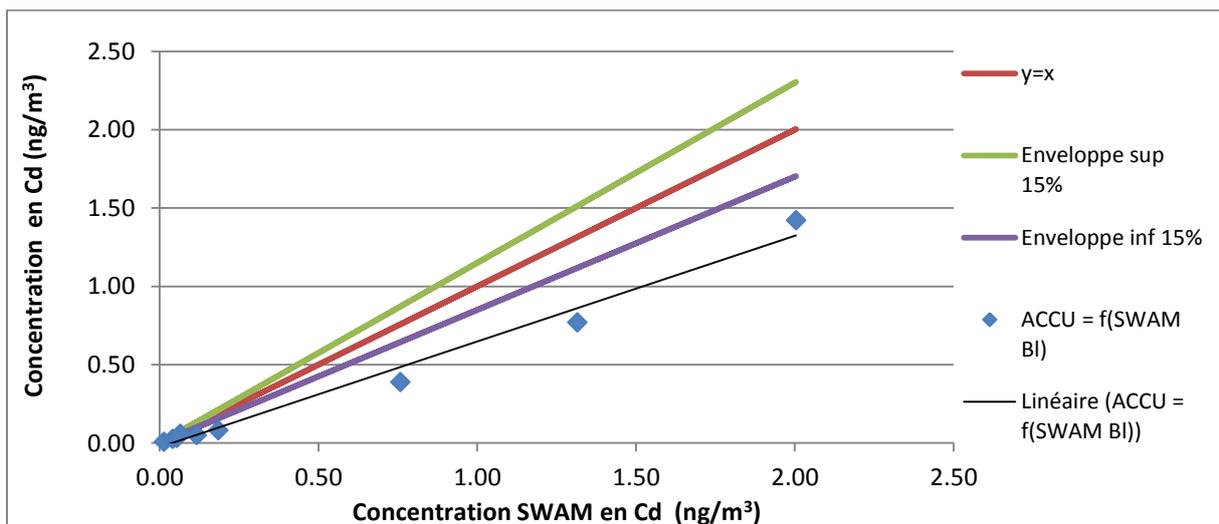


Figure 39. Fonction d'équivalence ACCU-SWAM pour le cadmium avec enveloppes à 15%

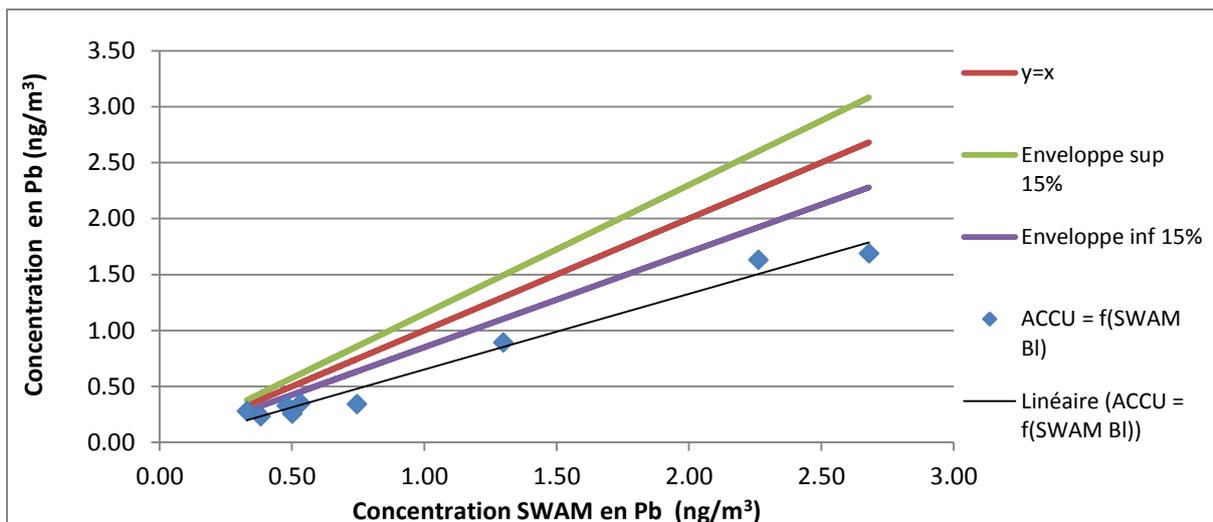


Figure 40. Fonction d'équivalence ACCU-SWAM pour le plomb avec enveloppes à 15%

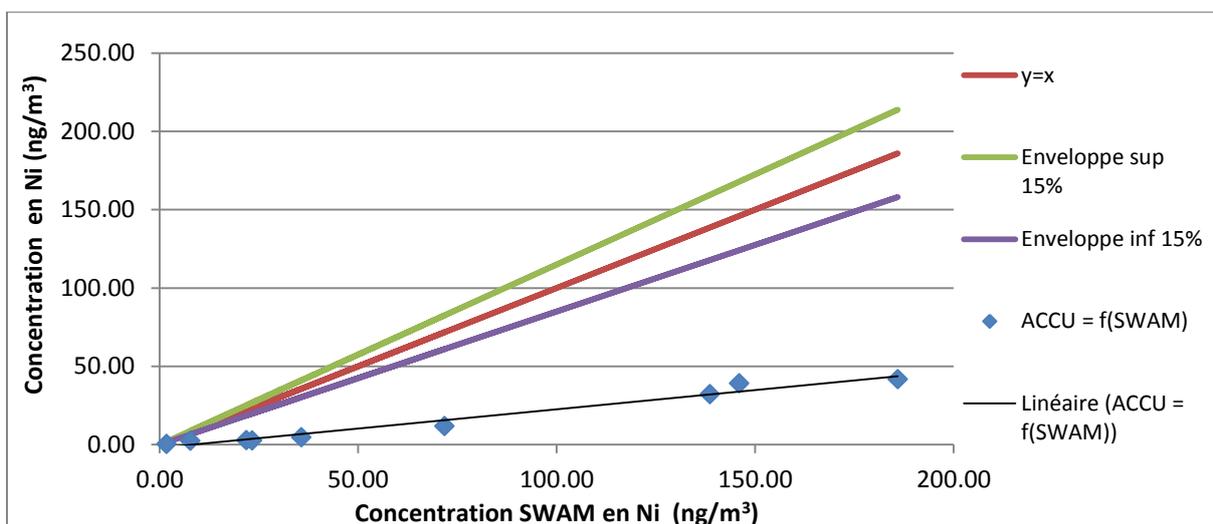


Figure 41. Fonction d'équivalence ACCU-SWAM pour le nickel avec enveloppes à 15%

Tableau 14. Paramètres des fonctions d'équivalence ACCU-SWAM

Elément	Equation		R ²	Position de la courbe représentative de la fonction d'équivalence
	a	b (ng/m ³)		
As	0,7852	- 0,0225	0,7279	En-dessous enveloppe inférieure 15%
Cd	0,6746	- 0,0261	0,9838	En-dessous enveloppe inférieure 15%
Pb	0,6754	- 0,025	0,9798	En-dessous enveloppe inférieure 15%
Ni	0,246	- 2,0173	0,9739	En-dessous enveloppe inférieure 15%



A l'exception de l'arsenic, les valeurs des coefficients de corrélation sont excellentes pour tous les éléments : il est dès lors possible de convertir les concentrations ACCU en concentrations SWAM et inversement pour le cadmium, le plomb et le nickel.

4.3.4. SWAM A - SWAM B

Les deux voies du SWAM ne mesurant pas les mêmes fractions de particules, le tracé des fonctions d'équivalence SWAM A-SWAM B n'est pas pertinent dans le cas présent.

Il est néanmoins possible d'imaginer un autre traitement statistique pour comparer ces deux séries de données : le calcul du rapport $\frac{\text{concentration SWAM A}}{\text{concentration SWAM B}}$, i.e. le rapport $\frac{\text{concentration en PM}_{2.5}}{\text{concentration en PM}_{10}}$, pour chaque élément permet de déterminer la répartition des éléments métalliques entre PM₁₀ et PM_{2.5} (Fig. 42).

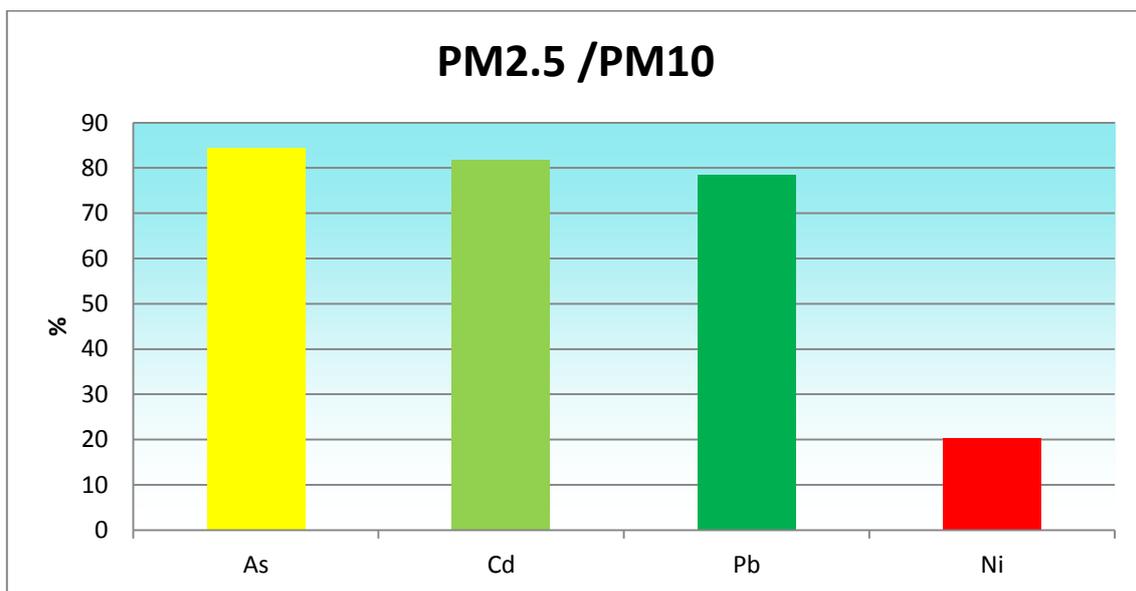


Figure 42. Répartition des particules métalliques entre PM₁₀ et PM_{2.5} par élément

La répartition des particules métalliques entre PM₁₀ et PM_{2.5} est quasiment identique pour l'arsenic, le cadmium et le plomb : pour ces trois éléments, le rapport $\frac{\text{concentration en PM}_{2.5}}{\text{concentration en PM}_{10}}$ est de l'ordre de 80%. Pour le nickel, ce rapport n'est que de 20%.

Les gammes de concentration rencontrées sont très différentes pour le nickel (concentrations allant de quelques ng/m³ à plus de 200 ng/m³) et pour les trois autres métaux (concentrations de l'ordre du ng/m³). L'étude des liens entre concentrations en PM₁₀ et concentrations en métaux suggérant une origine industrielle du cadmium, du plomb et du nickel⁵⁴, il semblerait que l'activité industrielle émette des particules grossières de nickel et des particules plus fines en ce qui concerne le plomb et le cadmium, ou que les retombées des particules grossières en cadmium et en plomb ont lieu avant le point de prélèvement.

⁵⁴ Voir partie 4.2.6.

La répartition des particules d'arsenic suggère que cet élément se retrouve majoritairement dans la fraction la plus fine des particules en suspension à l'état naturel.

4.3.5. Ajustement des données métaux lourds 2009-2011

La détermination d'une équation de passage entre les données ACCU et Partisol vise à convertir les données ACCU en données Partisol dans l'optique d'ajuster ces premières, connues pour sous-estimer les concentrations en métaux lourds, et d'ainsi assurer un meilleur suivi de la qualité de l'air.

La démonstration de l'équivalence à la méthode de référence du SWAM n'étant pas prouvée, les données de cet appareil ont également été converties en données Partisol afin de pouvoir les comparer aux valeurs réglementaires.

4.3.5.1. Conversion ACCU - Partisol

Les équations de passage utilisées pour la conversion des données ACCU en données Partisol sont celles indiquées dans le tableau 15.

Tableau 15. Equations de passage ACCU-Partisol

Elément	Equation
Arsenic	$C_{Partisol} = \frac{0.0102 + C_{ACCU}}{0.6421}$
Cadmium	$C_{Partisol} = \frac{0.029 + C_{ACCU}}{0.6606}$
Plomb	$C_{Partisol} = \frac{0.025 + C_{ACCU}}{0.6571}$
Nickel	$C_{Partisol} = \frac{0.8525 + C_{ACCU}}{0.1921}$

Où $C_{Partisol}$ est la concentration équivalente Partisol
et C_{ACCU} est la concentration issue des prélèvements ACCU.

En toute rigueur, il faudrait disposer de données d'inter-comparaison ACCU-Partisol sur chacun des sites de mesure recueillies au cours de différentes saisons

climatiques ; le biais de la mesure n'étant pas systématique et étant susceptible de changer d'un lieu à un autre⁵⁵.

Les résultats obtenus ici ne sont donc à considérer que d'un point de vue indicatif et ne permettent pas d'estimer de manière précise les niveaux des concentrations en métaux. Ils renseignent toutefois sur l'évolution globale de ces niveaux.

Les figures 43 à 46 représentent les concentrations ACCU et les concentrations équivalentes Partisol en métaux par année et par site de mesure. Le tableau 16 regroupe les valeurs des concentrations ACCU et équivalente Partisol en métaux par année et par site de mesure.

⁵⁵ ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, MEZRAG Mohamed, 2001. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Etude n°4. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 12.

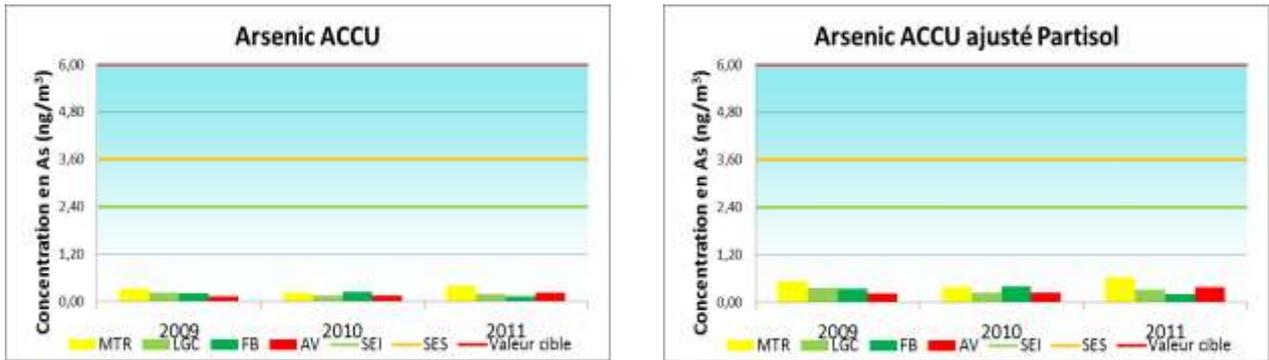


Figure 43. Concentrations ACCU et équivalente Partisol en arsenic par année et par site de mesure

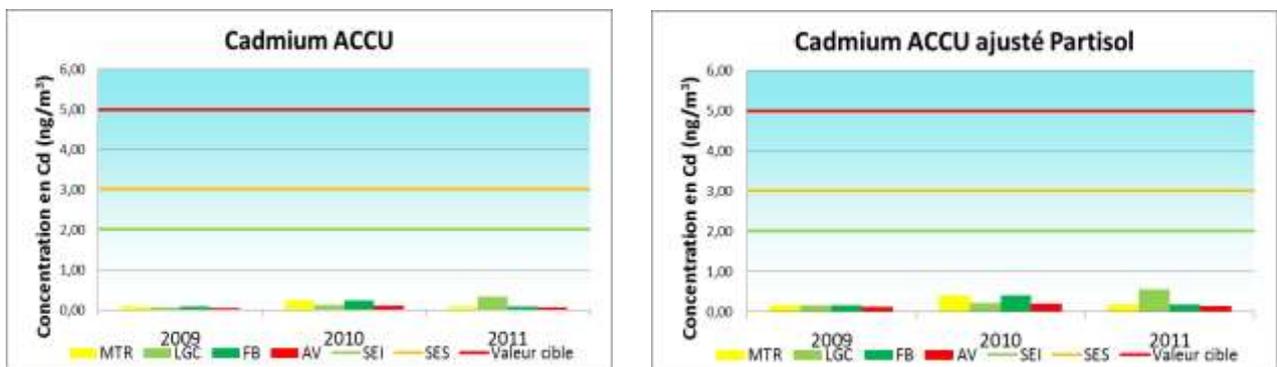


Figure 44. Concentrations ACCU et équivalente Partisol en cadmium par année et par site de mesure

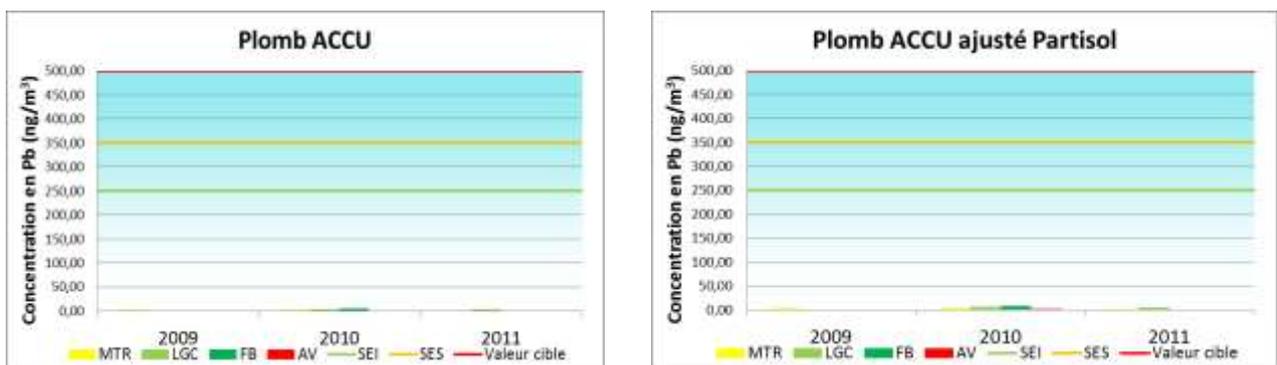


Figure 45. Concentrations ACCU et équivalente Partisol en plomb par année et par site de mesure

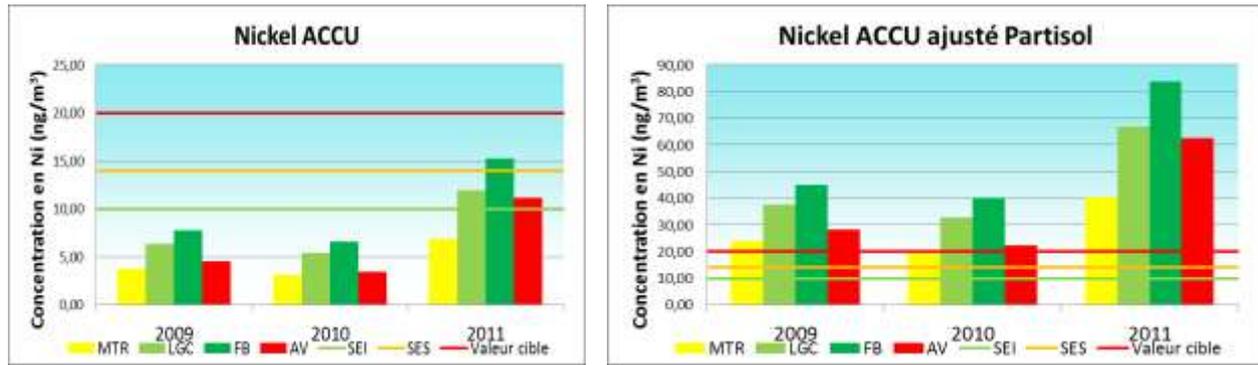


Figure 46. Concentrations ACCU et équivalente Partisol en nickel par année et par site de mesure

Tableau 16. Concentrations ACCU et équivalente Partisol en métaux par année et par site de mesure

Année	Site de mesure	Concentration ACCU (ng/m ³)				Concentration équivalente Partisol (ng/m ³)			
		As	Cd	Pb	Ni	As	Cd	Pb	Ni
2009	MTR	0,39	0,11	3,24	3,75	0,62	0,21	4,96	23,94
	LGC	0,30	0,10	1,30	6,36	0,48	0,19	2,02	37,53
	FB	0,27	0,10	1,15	7,80	0,43	0,19	1,78	45,05
	AV	0,19	0,06	0,59	4,57	0,31	0,14	0,94	28,21
2010	MTR	0,19	0,23	2,00	3,12	0,31	0,39	3,08	20,65
	LGC	0,14	0,08	4,00	5,43	0,23	0,16	6,13	32,70
	FB	0,21	0,19	5,71	6,60	0,37	0,36	8,73	40,18
	AV	0,09	0,07	1,14	3,42	0,15	0,15	1,77	22,27
2011	MTR	0,43	0,12	1,40	6,91	0,69	0,23	2,16	40,40
	LGC	0,29	0,14	1,09	11,95	0,47	0,26	1,70	66,66
	FB	0,16	0,12	0,46	15,23	0,27	0,22	0,75	83,73
	AV	0,27	0,08	0,40	11,15	0,44	0,17	0,69	62,49

Du fait des faibles gammes de concentrations rencontrées (inférieure au ng/m³ pour l'arsenic et le cadmium et à la dizaine de ng/m³ pour le plomb), aucune modification notable n'est à constater concernant l'ajustement des données ACCU concernant l'arsenic, le cadmium et le plomb sur l'ensemble des sites de mesure.

Dans le cas du nickel, l'ajustement des données ACCU engendre des changements non négligeables : alors qu'aucun franchissement de la valeur cible n'était à constater avec les données ACCU, les valeurs des concentrations équivalentes Partisol sont toutes supérieures à la valeur cible ; phénomène témoin de l'impact de l'activité industrielle sur les niveaux de nickel dans l'air ambiant.

4.3.5.2. Conversion SWAM - Partisol

Les équations utilisées pour convertir les données SWAM en données Partisol sont celles indiquées dans le tableau 17.

Tableau 17. Equations de passage SWAM-Partisol

Elément	Equation
Arsenic	$C_{Partisol} = \frac{0.0198 + C_{SWAM}}{1.0135}$
Cadmium	$C_{Partisol} = \frac{0.0161 + C_{SWAM}}{1.0462}$
Plomb	$C_{Partisol} = \frac{0.114 + C_{SWAM}}{1.109}$
Nickel	$C_{Partisol} = \frac{2.2082 + C_{SWAM}}{0.8586}$

Où $C_{Partisol}$ est la concentration équivalente Partisol
et C_{SWAM} est la concentration issue des prélèvements SWAM.

La diversité des sites de mesure et des conditions climatiques de prélèvement ne permet pas d'obtenir des données pouvant être considérées comme valeurs vraies. Elles renseignent toutefois sur l'évolution générale des concentrations en métaux dans l'air ambiant et sur leurs ordres de grandeur.

Les figures 47 à 50 représentent les concentrations SWAM et les concentrations équivalentes Partisol par site de mesure pour chaque élément. Le tableau 18 regroupe les valeurs des concentrations en métaux par site de mesure.

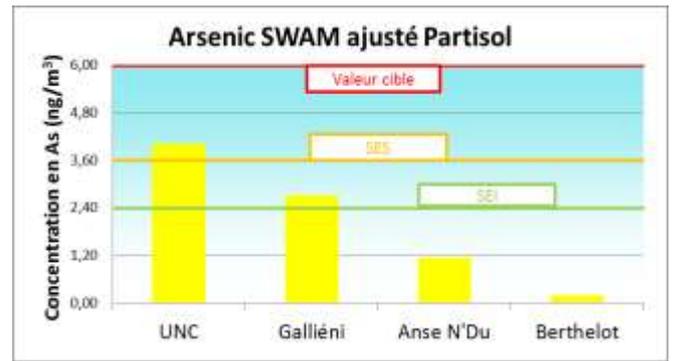
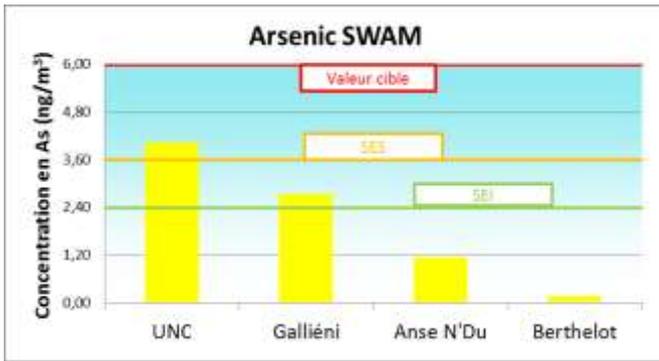


Figure 47. Concentrations SWAM et équivalentes Partisol en arsenic par site de mesure

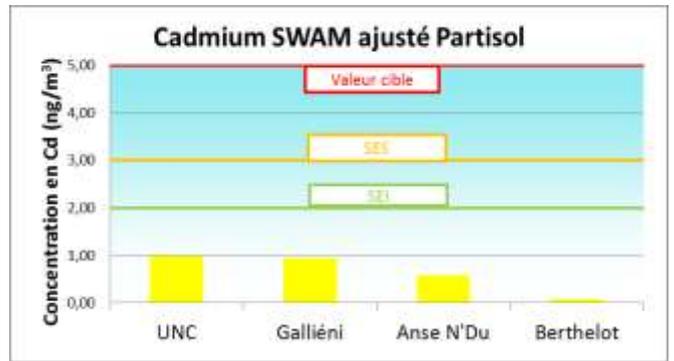
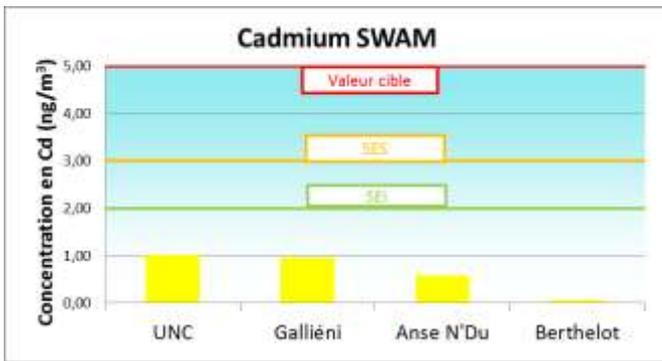


Figure 48. Concentrations SWAM et équivalentes Partisol en cadmium par site de mesure

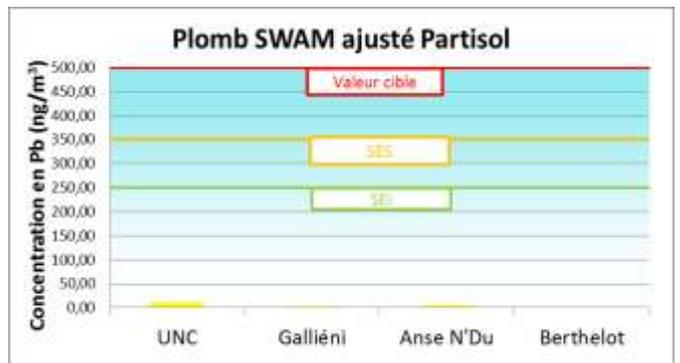
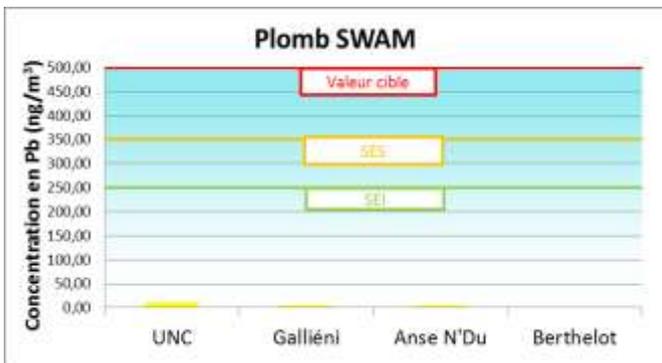


Figure 49. Concentrations SWAM et équivalentes Partisol en plomb par site de mesure

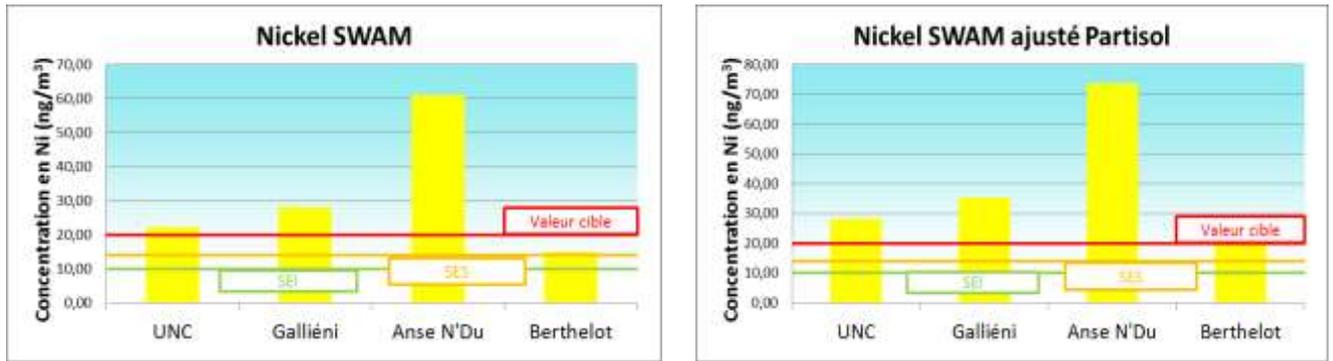


Figure 50. Concentrations SWAM et équivalentes Partisol en nickel par site de mesure

Tableau 18. Concentrations SWAM et équivalentes Partisol en métaux par site de mesure

Année	Site de mesure	Concentration SWAM (ng/m ³)				Concentration équivalente Partisol (ng/m ³)			
		As	Cd	Pb	Ni	As	Cd	Pb	Ni
2010	UNC	4.05	1.02	11.56	22.15	4.02	0.99	10.53	28.37
	Galliéni	2.74	0.96	3.99	28.12	2.72	0.94	3.70	35.32
2011	Anse N'Du	1.15	0.59	4.64	61.02	1.15	0.58	4.29	73.64
	Berthelot	0.18	0.06	1.54	14.95	0.20	0.07	1.49	19.98

Pour l'ensemble des sites de mesure, et ce quel que soit le métal étudié, la conversion des concentrations SWAM en concentrations équivalentes Partisol n'entraîne pas de grandes modifications au niveau des valeurs de concentrations rencontrées : les gammes de concentration restent les mêmes et aucun franchissement supplémentaire de valeurs réglementaires n'est à relever.

Il faut toutefois préciser que les calculs des concentrations sur chacun des sites de mesure ont été effectués à titre indicatif, puisqu'aucune campagne de mesure ne répond aux critères imposés par la réglementation⁵⁶.

⁵⁶ Voir partie 4.1.

4.3.6. Commentaires

Au vu des valeurs des coefficients de corrélation obtenus et des faibles modifications engendrées par la conversion des données SWAM en données Partisol, les résultats de l'étude peuvent être considérés comme satisfaisants et ne nécessitent ainsi pas de confirmation ultérieure par le biais d'une nouvelle étude.

Le cas du module ACCU est différent : même si les valeurs des coefficients de corrélation obtenus restent bonnes, exception faite de l'arsenic, ces dernières sont tout de même moins élevées que celles obtenues par le SWAM. La conversion des données ACCU en données Partisol provoque en outre des modifications non négligeables quant aux gammes de concentrations rencontrées et, par conséquent, en matière de franchissement de valeurs réglementaires. Du fait des conclusions d'autres études mettant notamment en exergue la dépendance du biais par rapport au Partisol dans la mesure des métaux au site de mesure et son caractère non permanent⁵⁷, et des éléments cités ci-dessus, il apparaît nécessaire de réaliser d'autres études afin de tester la robustesse des résultats obtenus.

Les modalités de réalisation d'une prochaine étude seraient les suivantes :

- appareils concernés : ACCU et Partisol ;
- durée de la campagne de mesure : 12 mois dont 6 en saison chaude et 6 en saison froide ou a minima 6 mois en saison chaude ;
- site de mesure : Logicoop.

Ces prescriptions permettraient de mener un traitement statistique plus poussé, avec la mise en place du test de comparaison des moyennes de Student, et de conforter, ou d'infirmer, la robustesse des équations déterminées lors de la présente étude.

⁵⁷ ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, MEZRAG Mohamed, 2001. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Etude n°4. Ecole des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement ; p. 12.

4.4. Inter-comparaison des méthodes d'analyse

4.4.1. Traitements statistiques envisagés

Les traitements statistiques envisagés ici sont le test de comparaison des moyennes de Student et le traitement préconisé par le guide européen de démonstration d'équivalence, analogue à celui en vigueur pour les préleveurs.

Pour les mêmes raisons que celles exposées précédemment dans ce rapport, ces analyses n'ont pu être menées.

4.4.2. Traitement statistique appliqué aux données

Le traitement a simplement consisté ici en le tracé de fonctions d'équivalence par régression linéaire des résultats fournis par la méthode XRF en fonction de ceux obtenus par la méthode ICP-MS. Cette manipulation a été effectuée sur l'ensemble des données disponibles, puis sur les données fournies par type de préleveur. L'analyse des valeurs des coefficients de corrélation R^2 a ensuite permis de définir des formules de conversion des données XRF en données équivalentes ICP-MS.

4.4.3. Résultats

Les performances de la méthode XRF ne permettant pas de détecter les gammes de concentration en arsenic et en plomb rencontrées et l'insensibilité de cette méthode au cadmium, le champ de la comparaison a été restreint au seul nickel⁵⁸.

Les données SWAM ont été exclues de cette étude : l'analyse détaillée de la base de données a en effet révélée une surestimation des concentrations en nickel obtenues par la méthode XRF par rapport à celles obtenues par la méthode ICP-MS. Le calcul de la différence *concentration XRF en Ni – concentration ICPMS en Ni* donne un résultat positif 30 fois sur 32. Une des deux valeurs négatives obtenues l'est pour le prélèvement SWAM effectué lors de la série s6. Cette valeur est

⁵⁸ Voir partie 3.2.3.

importante comparée aux autres écarts constatés (Tab. 19). Seules deux données SWAM étant disponibles, il n'a pas été possible de déterminer si cette valeur aberrante était ponctuelle ou plus systématique. Le principe de précaution a été appliqué, d'où l'exclusion des données SWAM.

La comparaison des deux méthodes sur l'ensemble des données disponibles est satisfaisante : la valeur du coefficient de corrélation est de 0,9728. Les valeurs des coefficients d'ajustement a et b tendent à montrer une surestimation des concentrations en nickel de la méthode XRF par rapport à la méthode ICP-MS : $a > 1$ et $b = 4,4049$ (Fig. 51). Le fait que la différence entre la concentration en nickel obtenue par la méthode XRF et celle obtenue par la méthode ICP-MS soit positive sur la grande majorité, 29 cas sur 30, des paires de données disponibles confirme cette conclusion (Tab. 19). La fonction d'équivalence pour le nickel est la suivante :

$$C_{ICP-MS} = 0,9972C_{XRF} - 4,3926$$

Où C_{XRF} est la concentration en nickel obtenue par analyse XRF
Et C_{ICP-MS} est la concentration en nickel obtenue par analyse ICP-MS.

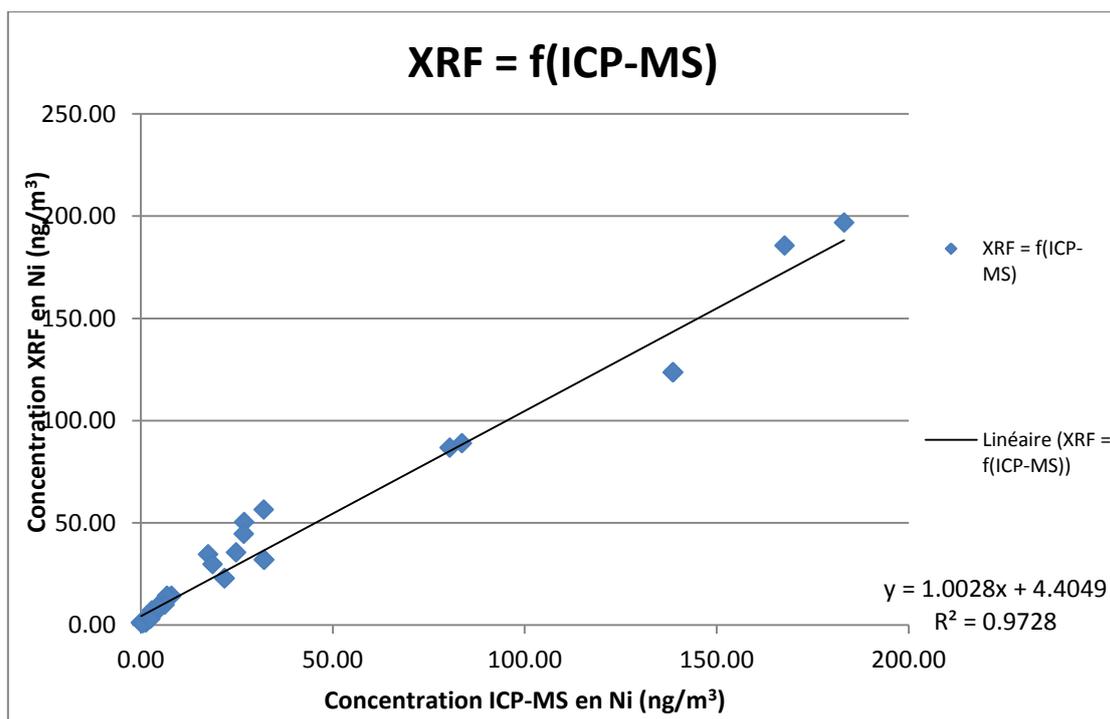


Figure 51. Fonction d'équivalence XRF en fonction d'ICP-MS pour le nickel

Tableau 19. Différence entre la concentration XRF et celle ICP-MS par paire de données pour le Ni

	Différence XRF – ICP-MS (ng/m ³)						
	ACCU				SWAM A	SWAM B	Partisol
	MTR	LGC	FB	AV			
s1	0.37	1.66	17.05	3.72			5.32
s2	1.13	1.25					0.14
s3	4.27	0.94	11.03	0.42			6.30
s4		7.56					0.35
s6	6.15	1.51	24.41	4.87	-0.18	-15.06	17.95
s9	6.29	2.14	23.43	17.77			13.66
s10	0.72	2.39	4.23	-0.02	0.59	1.06	10.72
Moyenne	3.67	2.49	21.59	7.56	0.21	-7.00	7.78

Le tracé des courbes représentatives des fonctions d'équivalence sur les jeux de données ACCU et Partisol ont été effectués pour confirmer le bon accord des analyses XRF et ICP-MS sur ces différentes méthodes de prélèvement : ce travail n'a pu être mené pour le SWAM du fait du faible nombre des données disponibles (annexe 4). Les valeurs des coefficients obtenues sont, là également, excellentes. Les fonctions d'équivalence sont sensiblement différentes selon le préleveur étudié mais la tendance à la surestimation de la méthode XRF est confirmée (Tab. 20). L'équation globale déterminée précédemment n'est donc pas applicable.

Tableau 20. Fonctions d'équivalence ICP-MS/XRF pour le nickel par préleveur

	ACCU	Partisol
Fonction d'équivalence	$C_{ICP-MS} = 0,5643C_{XRF} - 0,0941$	$C_{ICP-MS} = 0,9288C_{XRF} - 1,7104$
R^2	0,9911	0,9979

Où C_{XRF} est la concentration en nickel obtenue par analyse XRF
Et C_{ICP-MS} est la concentration en nickel obtenue par analyse ICP-MS.

Les deux méthodes apparaissent donc fortement corrélées, et ce quelle que soit la gamme de concentrations étudiée. La littérature ne faisant mention que d'un bon accord entre ces deux méthodes dans une certaine plage de concentrations, en l'occurrence pour des concentrations supérieures à 100 ng/m³⁵⁹, le tracé des

⁵⁹ OKUDA Tomoaki, FUJIMORI Eiji, HATOYA Kazuki, TAKADA Hideshige, KUMATA Hidetoshi, NAKAJIMA Fumiyuki, HATAKEMAYA Shiro, UCHIDA Masao, TANAKA Shigeru, HE Kebin, MA Yongliang, HARAGUCHI Hiroki, 2013. Rapid and simple determination of multi-elements in aerosol samples

fonctions d'équivalence pour de faibles concentrations en nickel, i.e. inférieures ou égales à 80 ng/m^3 , a été effectuée ; ceci dans l'objectif de confirmer ou d'infirmer la bonne corrélation observée. Il s'avère que la corrélation reste bonne quelle que soit la gamme de concentration considérée (annexe 5). Il est à noter que le tracé de la fonction d'équivalence pour les seules données ACCU, dont les concentrations observées sont faibles, valide également ce résultat.

4.4.4. Commentaires

La méthode XRF semble ainsi adaptée à la mesure du nickel dans les PM_{10} . Ce constat devra toutefois être validé par une étude comportant un nombre de données plus important.

De par son principe de fonctionnement, cette technique ne permet pas de détecter les traces d'arsenic et de plomb dans les PM_{10} . Il est néanmoins vraisemblable que cette méthode puisse détecter ces éléments dans des gammes de concentrations comparables aux valeurs réglementaires⁶⁰, qui vont de $2,4$ à 6 ng/m^3 pour l'arsenic et de 250 à 500 ng/m^3 pour le plomb. Dans ce sens, la méthode XRF pourrait s'avérer satisfaisante dans le cadre d'une veille réglementaire et sanitaire. Des mesures complémentaires dans des gammes de concentration comparables à celles de ces valeurs réglementaires devront toutefois être menées pour confirmer cette hypothèse. En revanche, cette méthode est incapable de mesurer le cadmium dans ces mêmes particules, limitant de fait son utilisation aux éléments indiqués précédemment : des progrès technologiques restent donc à accomplir avant son éventuel déploiement dans l'analyse des particules atmosphériques.

La méthode XRF, par la facilité de sa mise en œuvre et de son exploitation ainsi que de son caractère non-destructif, a le potentiel pour devenir, à terme, une méthode de référence dans l'analyse des particules atmosphériques : il convient ainsi d'assurer une veille technologique pour connaître l'évolution des performances des appareils fonctionnant sur ce principe.

collected on quartz fiber filters by using EDXRF coupled with fundamental parameter quantification technique, Aerosol and Air Quality Research, in press.

⁶⁰ YATKIN Sinan, GERBOLES Michel, BOROWIAK Annette, TANET Gerard, PEDRONI Valerio, PASSARELLA Rosanna, LAGLER Friedrich, 2011. Evaluation of EDXRF for the Determination of Elements in PM_{10} filters. European Commission – Joint Research Center ; p. 4.

5. Conclusions et perspectives

Les différentes analyses menées ont permis de mettre en évidence les relations entre les différentes concentrations en métaux fournies par les préleveurs étudiés : le module ACCU du TEOM sous-estime les concentrations en métaux par rapport au SWAM et au Partisol. Cet écart est variable selon le métal considéré et est particulièrement important dans le cas du nickel (écart-relatif moyen de 82,7% sur les concentrations hebdomadaires par rapport au Partisol). Le SWAM affiche, quant à lui, un bel accord avec le Partisol même si une petite divergence apparaît dans le cas du nickel (écart relatif moyen de 19% sur les concentrations hebdomadaires).

Le tracé des courbes représentatives des fonctions d'équivalence pour chaque métal étudié a permis de déterminer des formules de passage entre les concentrations fournies par les différents appareils pour les éléments métalliques analysés ; en particulier, les formules d'ajustement pour convertir les concentrations ACCU et SWAM en concentrations Partisol considérées comme les concentrations de référence.

La portée de cette étude est toutefois limitée par la durée de la période d'étude (14 semaines) : ce paramètre n'ayant pas permis l'application de traitements statistiques plus poussés visant à obtenir des informations supplémentaires concernant les équivalences entre les préleveurs étudiés.

La réalisation d'une étude de comparaison supplémentaire portant sur une période de mesure plus étendue, de 6 mois à un an sur le site de Logicoop, du fait de sa proximité avec le site industriel de Doniambo, au cours de saisons climatiques différentes, permettrait d'affiner les formules d'équivalence déterminées dans la présente étude.

La comparaison entre les méthodes XRF et ICP-MS a montré des résultats satisfaisants quant à la mesure des concentrations en nickel (coefficient de corrélation de 0,9762), même si une légère tendance à la surestimation est observée pour la méthode XRF. Des fonctions d'équivalence ICP-MS/XRF pour le nickel ont pu être définies pour l'ACCU et le Partisol, mais pas pour le SWAM au vu du faible nombre de paires de données disponibles. Une étude supplémentaire, sur la base d'un nombre de prélèvements plus conséquent, permettrait de confirmer les résultats obtenus par la présente étude.

L'inconvénient de la méthode XRF est son insensibilité au cadmium et ses performances moyennes au niveau de la mesure de l'arsenic et du plomb (limites de détection proches des valeurs limites réglementaires) ; ses facilités d'installation et d'exploitation, ainsi que son caractère non-destructif, en font cependant une méthode potentiellement très intéressante pour l'analyse des particules atmosphériques. Une veille technologique est donc à assurer pour suivre les avancements technologiques de la méthode XRF et connaître sa date de lancement opérationnel

Références

Ecomesure, 2007. Manuel d'utilisation analyseur de poussières en temps réel TEOM 1400a R & P version AB REV B004 ; 118 p.

ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, MEZRAG Mohamed, 2001. Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Etude n°4. Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement ; 36 p.

FAI Instruments, 2006. Manuel d'utilisation du SWAM 5a - Edition novembre 2006 ; 122 p.

ATMO Franche-Comté. Site d'ATMO Franche-Comté - Accueil - Les données de la qualité de l'air - Les données analysées par ATMO FC - Les particules PM₁₀ et PM_{2,5}, http://www.atmo-franche-comte.org/pages/fr/menu1/les_donnees_de_qualite_de_l_air/les_donnees_analysees_par_atmo_fc/surveillance_des_particules_pm10_et_pm25_380.html, paragraphe méthode de mesure - méthode de mesure par rayonnement Bêta ; site consulté le 27 mai 2013.

MATHE François, CRUNAIRE Sabine et HERBIN Benoît, 2011. Mesure des particules en suspension par absorption de rayonnement bêta. LCSQA ; 84 p.

DE JONGE Dave, VISSER Jaap, HOONHOUT Mariska, KOOPMAN Peter, WALLAST Peter, 2008. Field experiments on 11 automated PM monitors. GGD Amsterdam ; 78 p.

BERTRAND Luc, FAYS Sébastien, GERARD Guy, 2008. Test of Swan-5a dual channel sampler and analyser of FAI-Instruments. Second progress report. Rapport n° 08-397. ISSeP ; 44 p.

TÜV RHEINLAND IMMISSIONSSCHUTZ UND ENERGIESYSTEME GMBH, 2009. Report on suitability testing of the ambient air quality measurement system SWAM 5a Dual Channel Monitor with PM₁₀ and PM_{2.5} pre-separators of the company FAI Instruments s.r.l. for the components suspended particulate matter PM₁₀ and PM_{2.5} ; Report No. : 936/21207522/A ; 531 p.

MATHE François, HERBIN Benoît, 2009. Expertise technique des préleveurs séquentiels à bas débit pour les particules en suspension dans l'air ambiant. LCSQA ; 24 p + annexes 3 p.

Ecomesure, 2004. Manuel d'utilisation préleveur de particules en suspension PARTISOL PLUS R & P rev 5 ; 105 p.

ROBACHE Antoine, MATHE François, GALLOO Jean-Claude, HERBIN Benoît, MALET Bruno, 2000. Conditions de prélèvement des particules en vue de l'analyse des

métaux. Etude n°3. Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement ; 72 p.

LCSQA. Liste des appareils pouvant être utilisés en AASQA pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air ; version de 16/04/2013 ; 7 p.

MOUTTE Jacques. Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma. Ecole des Mines de Saint-Etienne - Département Géologie ; 14 p.

MATHE François, 2013. Cours de Chimie Physique Analytique - Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif. Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement ; 20 p.

MATHE François, 2013. Cours de Chimie Physique Analytique - La spectrométrie de masse. Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement ; 23 p.

GALEZ Philippe, 2011. Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique. IUT Annecy - Mesures Physiques Annecy ; 18 p.

YUNG Z.L.L., KWOK R.C.W., YU K.N., 2003. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Applied Radiation and Isotopes, volume 58, 2003 ; p. 339-346.

BROWN J.C. Richard, JARVIS E. Kim, DISCH A. Benoit, GODDARD L. Sharon, ADRIAENSSENS Elke, CLAEYS Natacha, 2010. Comparison of ED6XRF and LA-ICP-MS with the European reference method of acid digestion-ICP-MS for the measurement of metals in ambient particulate matter. Accreditation and Quality Assurance, Volume 15, Issue 9, pp 493-502 ; 10 p.

OKUDA Tomoaki, FUJIMORI Eiji, HATOYA Kazuki, TAKADA Hideshige, KUMATA Hidetoshi, NAKAJIMA Fumiyuki, HATAKEMAYA Shiro, UCHIDA Masao, TANAKA Shigeru, HE Kebin, MA Yongliang, HARAGUCHI Hiroki, 2013. Rapid and simple determination of multi-elements in aerosol samples collected on quartz fiber filters by using EDXRF coupled with fundamental parameter quantification technique. Aerosol and Air Quality Research, in press.

YATKIN Sinan, GERBOLES Michel, BOROWIAK Annette, TANET Gerard, PEDRONI Valerio, PASSARELLA Rosanna, LAGLER Friedrich, 2011. Evaluation of EDXRF for the Determination of Elements in PM₁₀ filters. European Commission - Joint Research Center ; 88 p.

ADEME, 2002. Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de qualité de l'air. ADEME - Direction de l'Air et des Transports - Département Air ; 63 p.

Ecole Paul Boyer Nouméa ; SLN Nouméa. Google Earth.

Données Météo France Nouvelle-Calédonie transmises chaque jour à la demande de Scal-Air.

Scal-Air, 2012. Mesure des métaux lourds dans l'air ambiant à Nouméa 2011 ; 62 p.

NF EN 14902, 2005. Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de mesure du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel dans la fraction MP 10 de matière particulaire en suspension ; 46 p.

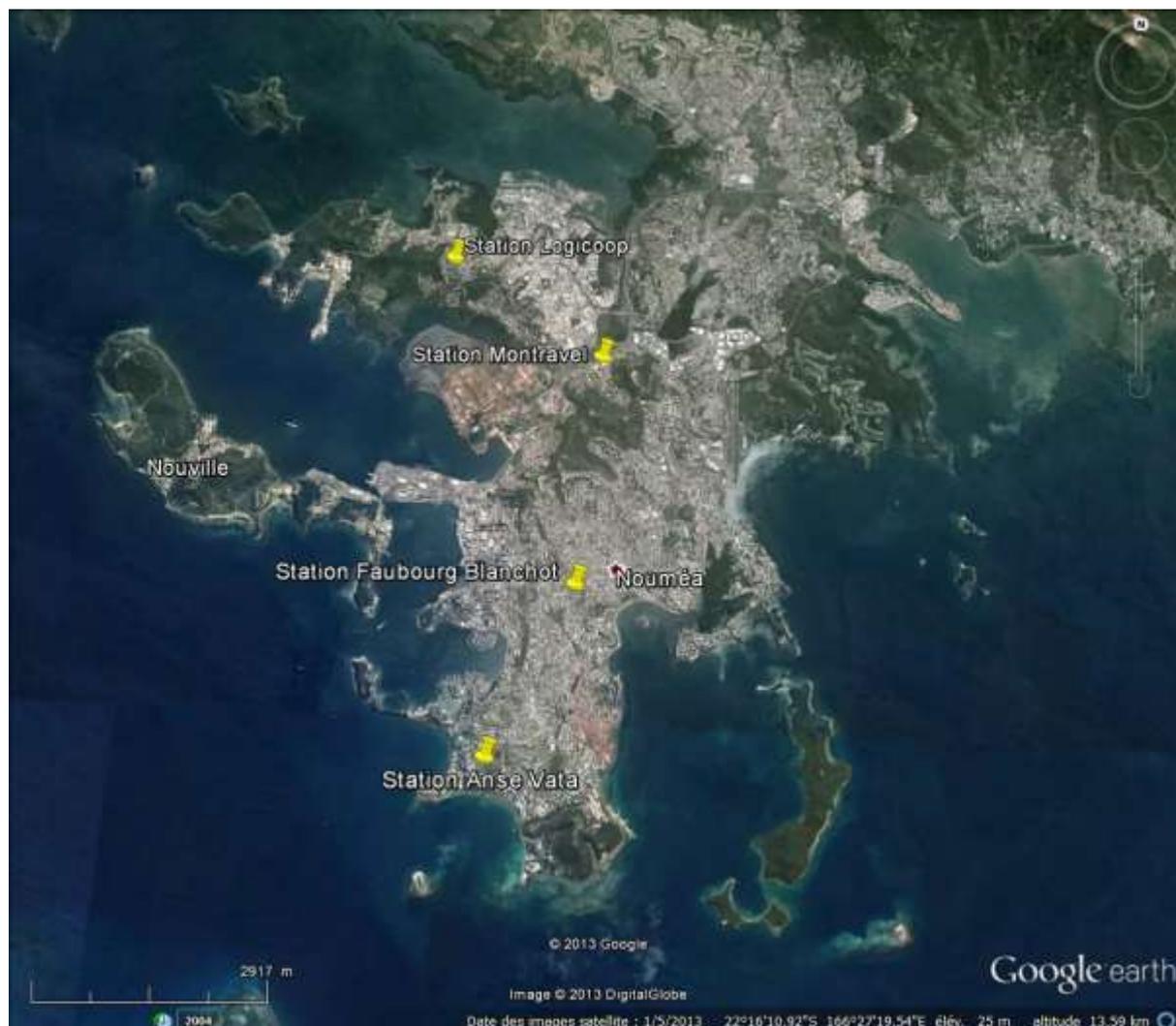
NF EN 12341, 1999. Qualité de l'air - Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension ; 24 p.

EC Working Group on Guidance for the Demonstration of the Equivalence, 2010. Guide to the demonstration of equivalence for ambient air monitoring methods ; 92 p.

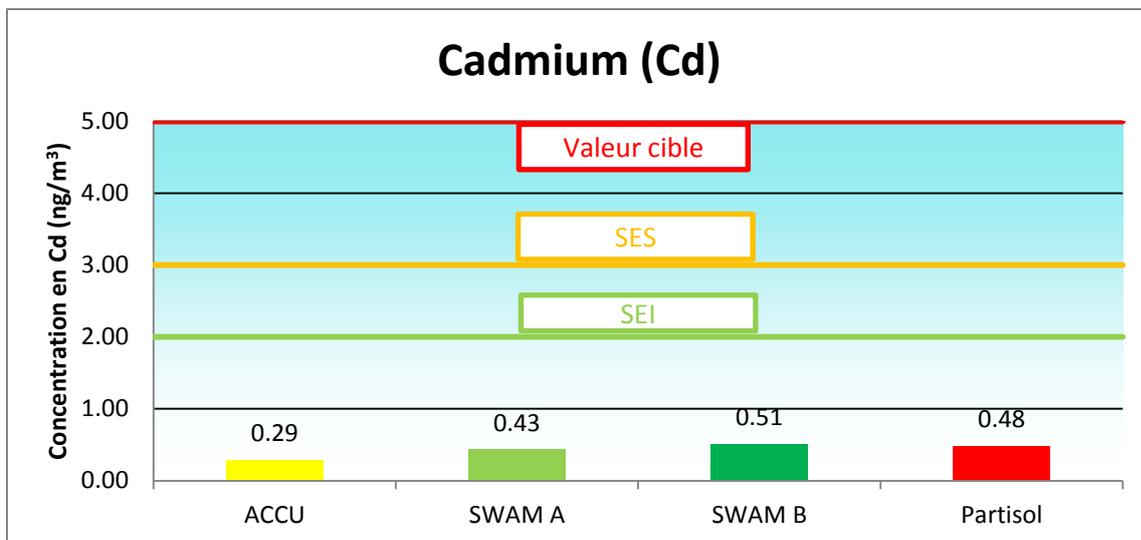
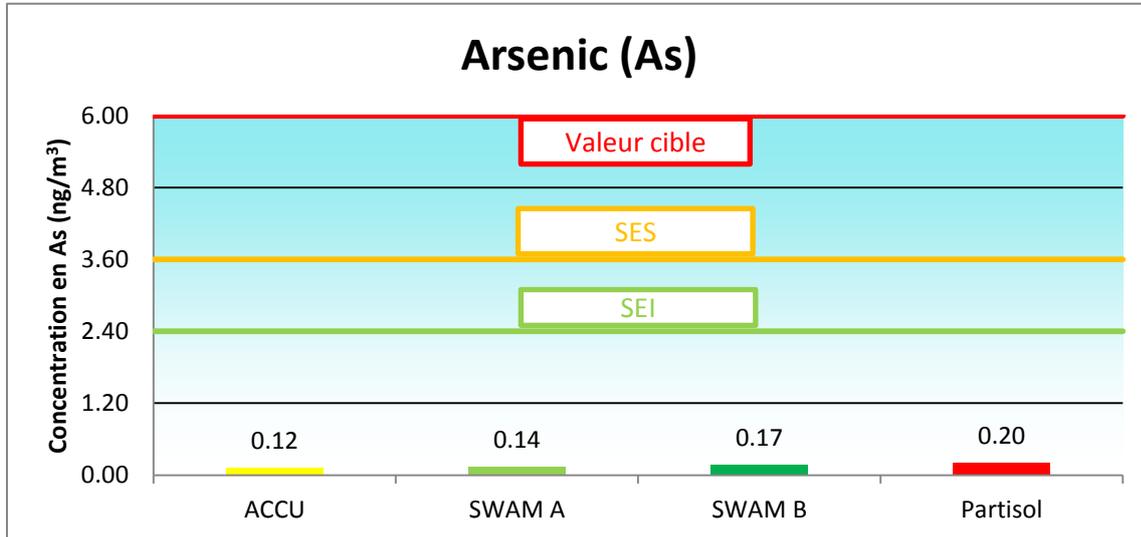
Annexes

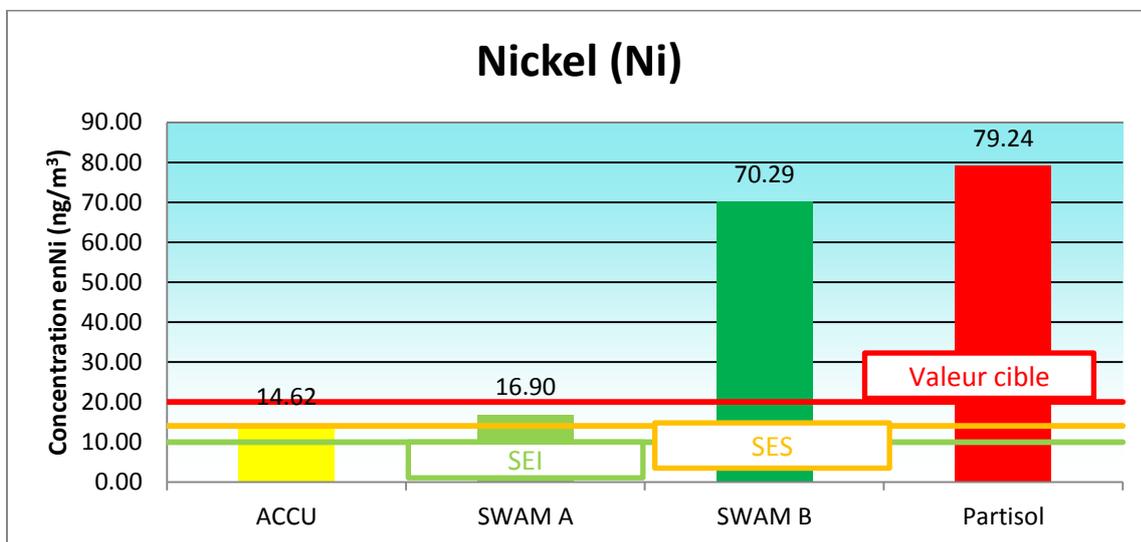
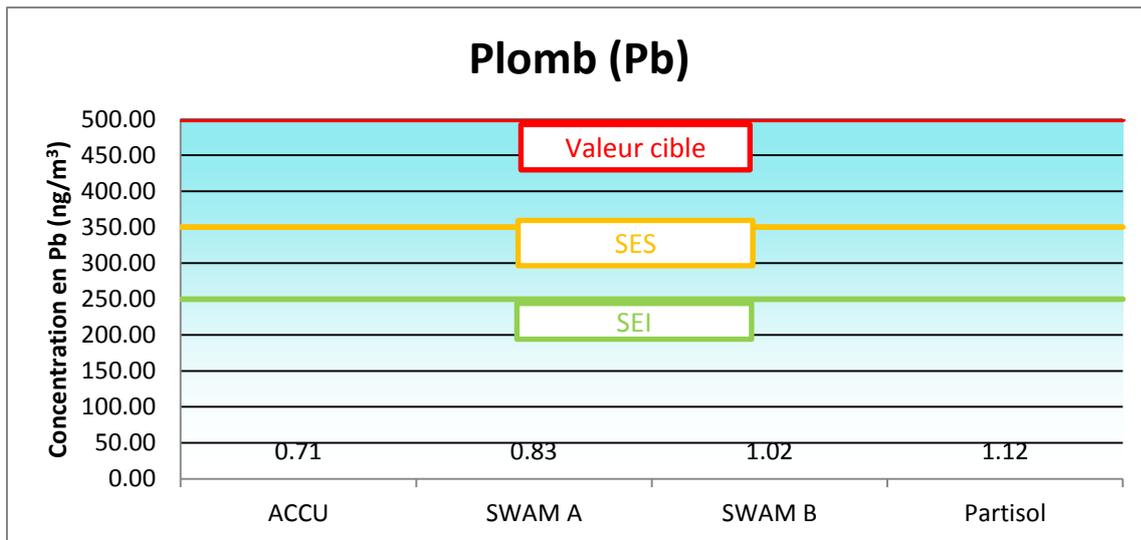
ANNEXE 1 : LOCALISATION DES STATIONS FIXES DE SCAL-AIR	94
ANNEXE 2 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN METAUX SUR L'ENSEMBLE DE LA CAMPAGNE DE PRELEVEMENT	95
ANNEXE 3 : PARAMETRES METEOROLOGIQUES	97
ANNEXE 4 : COURBES REPRESENTATIVES DES FONCTIONS D'EQUIVALENCE XRF/ICP-MS POUR LE NICKEL POUR L'ACCU ET LE PARTISOL.....	98
ANNEXE 5 : COURBES REPRESENTATIVES DES FONCTIONS D'EQUIVALENCE XRF/ICP-MS POUR DE FAIBLES CONCENTRATIONS EN NICKEL	99
ANNEXE 6 : FORMULES DE PASSAGE ACCU – PARTISOL ET SWAM – PARTISOL	100
ANNEXE 7 : FONCTIONS D'EQUIVALENCE XRF – ICP-MS POUR LE NICKEL.....	101

Annexe 1 : Localisation des stations fixes de Scal-Air



Annexe 2 : Concentrations moyennes en métaux sur l'ensemble de la campagne de prélèvement



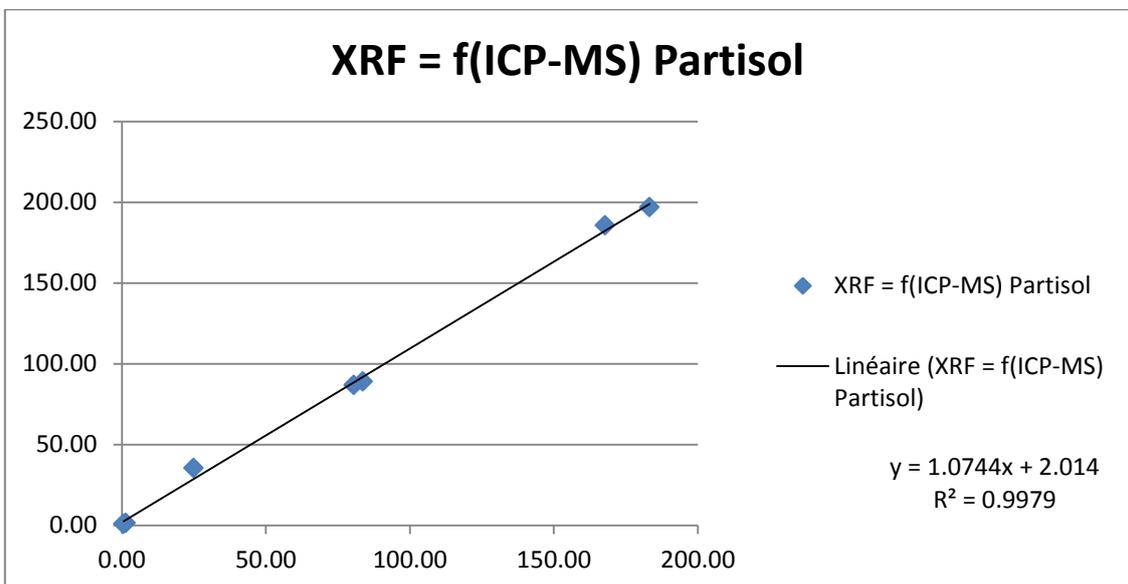
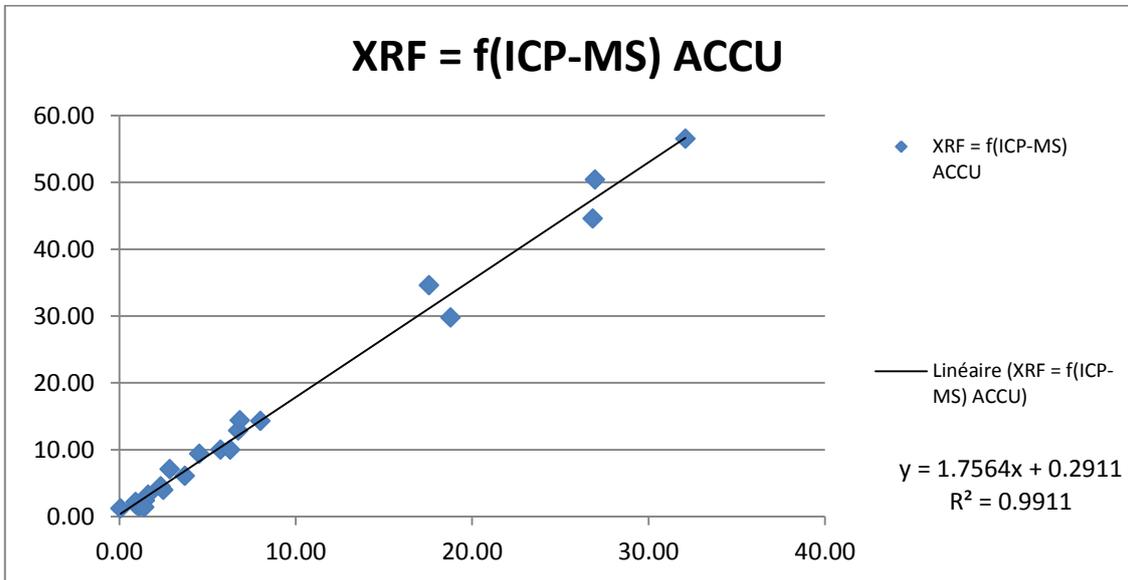


Les tendances observables sur les concentrations moyennes en métaux sur les semaines de prélèvement SWAM sont transposables à celles obtenues sur l'ensemble de la campagne de prélèvement ; à savoir, la sous-estimation de l'ACCU par rapport au Partisol et l'accord des concentrations SWAM avec celles Partisol même si un écart significatif est à noter dans le cas du nickel (gamme de concentrations élevées).

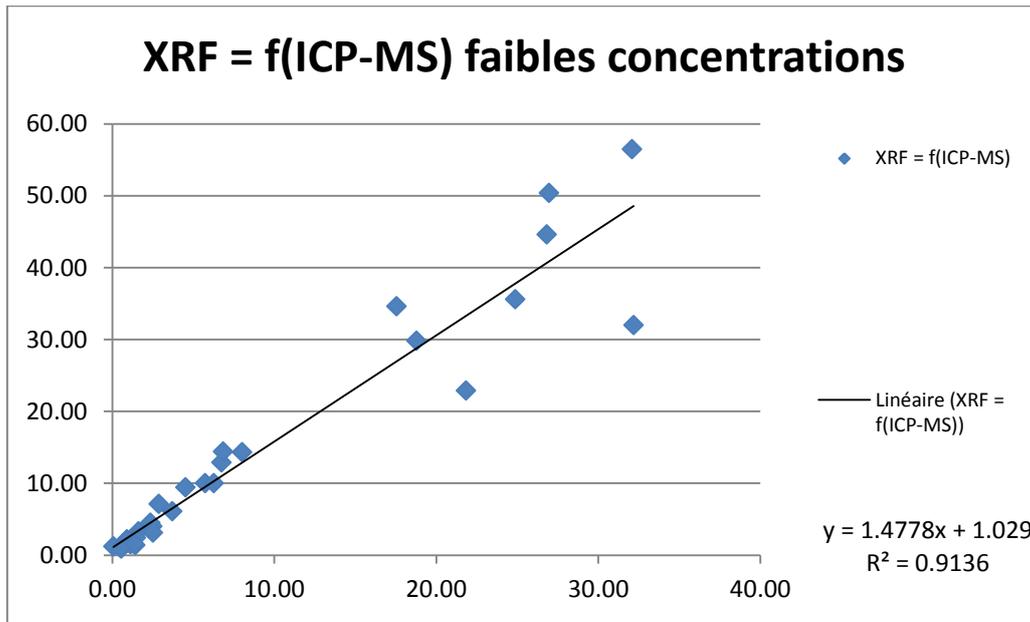
Annexe 3 : Paramètres météorologiques

	Précipitations (mm)	Pression (hPa)	Température (°C)	Humidité relative (%)	Vitesse du vent (m/s)	Direction de vent prédominante
s1	21.8	1014	21	75	4.9	N - E
s2	1.5	1019	21	71	4.7	ENE
s3	1	1014	22	81	3.2	NE - SE
s4	4.7	1020	20	72	5.5	ESE
s5	0	1019	21	70	5.3	ENE
s6	28.7	1013	20	78	3.7	SO - NO
s7	14.8	1015	19	71	3.9	NO
s8	39.7	1017	19	67	2.9	NO
s9	5.6	1015	19	64	3.5	NO
s10	0	1018	21	75	4	NE - SE
s11	0.4	1018	21	72	5	E
s12	1.8	1017	20	66	4	SE - S
s13	2.4	1018	21	66	5.1	NE - SE
s14	66.7	1016	20	80	6.2	NE - SE

Annexe 4 : Courbes représentatives des fonctions d'équivalence XRF/ICP-MS pour le nickel pour l'ACCU et le Partisol



Annexe 5: Courbes représentatives des fonctions d'équivalence XRF/ICP-MS pour de faibles concentrations en nickel



Annexe 6 : Formules de passage ACCU – Partisol et SWAM – Partisol

Equations de passage ACCU-Partisol

Elément	Equation
Arsenic	$C_{Partisol} = \frac{0.0102 + C_{ACCU}}{0.6421}$
Cadmium	$C_{Partisol} = \frac{0.029 + C_{ACCU}}{0.6606}$
Plomb	$C_{Partisol} = \frac{0.025 + C_{ACCU}}{0.6571}$
Nickel	$C_{Partisol} = \frac{0.8525 + C_{ACCU}}{0.1921}$

Où $C_{Partisol}$ est la concentration équivalente Partisol
et C_{ACCU} est la concentration issue des prélèvements ACCU.

Equations de passage SWAM-Partisol

Elément	Equation
Arsenic	$C_{Partisol} = \frac{0.0198 + C_{SWAM}}{1.0135}$
Cadmium	$C_{Partisol} = \frac{0.0161 + C_{SWAM}}{1.0462}$
Plomb	$C_{Partisol} = \frac{0.114 + C_{SWAM}}{1.109}$
Nickel	$C_{Partisol} = \frac{2.2082 + C_{SWAM}}{0.8586}$

Où $C_{Partisol}$ est la concentration équivalente Partisol
et C_{SWAM} est la concentration issue des prélèvements SWAM.

Annexe 7 : fonctions d'équivalence XRF – ICP-MS pour le nickel

Fonctions d'équivalence ICP-MS/XRF pour le nickel par préleveur

	ACCU	Partisol
Fonction d'équivalence	$C_{ICP-MS} = 0,5643C_{XRF} - 0,0941$	$C_{ICP-MS} = 0,9288C_{XRF} - 1,7104$
R^2	0,9911	0,9979

Où C_{XRF} est la concentration en nickel obtenue par analyse XRF
 Et C_{ICP-MS} est la concentration en nickel obtenue par analyse ICP-MS.