



Surveillance de la qualité de l'air en région Centre-Val de Loire

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES EN SUSPENSION PM_{10} ET DES DIOXINES ET FURANES DANS L'AIR AMBIANT EN REGION CENTRE-VAL DE LOIRE

Année 2015

SOMMAIRE

SOMMAIRE	2
INTRODUCTION	3
A. GENERALITES	4
A.1. LES PARTICULES EN SUSPENSION	4
A.1.1. Sources et impacts	4
A.1.2. Réglementation	5
A.2. LES DIOXINES ET LES FURANES	6
A.2.1. Sources et impacts	6
A.2.2. Facteur équivalent toxique	8
A.2.3. Réglementation et niveaux de référence	8
B. METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE	9
C. LES SITES DE MESURE	10
C.1. JOUE-LES-TOURS	11
C.2. ORLEANS-LA SOURCE	11
C.3. MONTARGIS	12
C.4. SULLY-SUR-LOIRE	12
D. PERIODES DE PRELEVEMENTS	12
E. LES PRINCIPAUX RESULTATS	13
E.1. LES PARTICULES EN SUSPENSION PM ₁₀	13
E.1.1. Mesures en masse	13
E.1.2. Evolution des principaux constituants des particules	14
E.1.3. Le bilan de masse – Composition chimique des particules	19
E.1.1. Influence de l'origine des masses d'air	23
E.2. LES DIOXINES ET FURANES	25
E.2.1. Résultats	25
E.2.2. Indice équivalent toxique	26
E.2.3. Les signatures chimiques	27
F. CONCLUSION	29
G. TABLE DES ILLUSTRATIONS	31
G.1. TABLEAUX	31
G.2. FIGURES	31
H. BIBLIOGRAPHIE	32
ANNEXES :	33
ANNEXE 1 : VALIDATION DES DONNEES DE CARACTERISATION CHIMIQUE DES PM ₁₀	33
ANNEXE 2 : ANALYSES DIOXINES ET FURANES	35

Introduction

Chaque année, la région Centre-Val de Loire est touchée par des épisodes de pollution en particules en suspension PM_{10} . Ces épisodes de pollution aiguë se produisent essentiellement au cours de la saison hivernale, de novembre à avril et sont d'intensité et de durée variables, allant d'une journée à plus d'une semaine.



Ces épisodes nous conduisent à chercher à comprendre le comportement de ces particules en s'intéressant à leur composition chimique. L'objectif de l'étude est donc de mieux caractériser le type de particules affectant la région Centre-Val de Loire à partir d'une analyse de la composition chimique. En effet, la connaissance de la spéciation chimique des particules est un élément déterminant pour étudier l'(ou les) origine(s) ainsi que l'(ou les) évolution(s) de ce polluant dans le but d'aider les pouvoirs publics à mener les actions les plus ciblées possibles pour diminuer les concentrations en particules lors d'épisodes de pollution.

Ces données permettent de déterminer les principaux secteurs d'émissions ainsi que leurs origines géographiques.

De nombreux polluants peuvent s'adsorber aux particules les rendant potentiellement plus toxiques. C'est le cas des métaux lourds (plomb, arsenic, ...), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (benzo(a)pyrène, ...) ou des pesticides. Ces polluants ont déjà fait l'objet d'études spécifiques menées par Lig'Air. Afin de compléter cette caractérisation chimique, une étude sur les dioxines et furanes a été menée dans le cadre de ce projet.

Les polychlorodibenzodioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF), regroupés sous le terme «dioxines et furanes», apparaissent lors de la combustion incomplète de produits chlorés. La plupart des PCDDs-F issues de combustions sont dispersées dans l'air associées aux particules en suspension libérées lors de ces combustions incomplètes. Ils jouent donc un rôle dans la composition chimique des particules en suspension et peuvent avoir des effets néfastes sur l'homme.

Depuis 2004, Lig'Air a étudié ces composés au cours de différentes campagnes de mesure notamment à proximité de l'unité d'incinération des ordures ménagères localisée sur la commune de Saran (Loiret). Ces études portaient sur les dioxines et furanes contenues dans les retombées atmosphériques (pluies et particules). Les équivalents toxiques enregistrés sur les sites proches de l'UIOM ont révélé chaque année des valeurs faibles et inférieures aux niveaux rencontrés sur d'autres sites français. Néanmoins, ces résultats ponctuels (1 mesure pendant 2 mois chaque année) ne peuvent pas être extrapolés sur le reste de l'année et restent spécifiques aux lieux d'étude choisis.

Dans l'objectif de mieux comprendre la variation saisonnière de ces composés, Lig'Air a mené une première évaluation des concentrations de ces composés dans l'air ambiant à l'échelle régionale afin d'améliorer la connaissance sur le comportement de ces polluants.

A. Généralités

A.1. Les particules en suspension

Les particules en suspension, ou aérosols, sont des systèmes solides qui varient en taille allant de moins de 1 μm à plus de 10 μm . Les aérosols sont des vecteurs de polluants qui peuvent avoir une influence à la fois locale (issus de sources proches) et de longue distance (issus de sources éloignées), à court terme et à long terme.

La manière dont les aérosols influent notre environnement dépend de leurs caractéristiques : masse, surface, nombre et nature des composés constituant les particules en suspension. Jusqu'à récemment, la masse était l'unique critère d'évaluation des particules, et reste, à ce jour, le seul critère réglementaire des PM_{10} (particules d'un diamètre inférieur à 10 μm) et des $\text{PM}_{2,5}$ (particules d'un diamètre inférieur à 2,5 μm). La spéciation chimique des particules permet de déterminer de manière plus ou moins précise leur origine et de définir les secteurs d'émissions influents.

A.1.1. Sources et impacts

Les sources de formation des aérosols sont diverses et variées : industries, trafic routier, chauffage, feux, déserts, biogéniques, mers et océans, volcans, etc. Elles peuvent conduire à l'émission d'aérosols directement dans l'atmosphère. On parle alors de source primaire et d'aérosol primaire. A contrario, les aérosols secondaires sont des particules générées au sein même de l'atmosphère, formés au terme de réactions chimiques impliquant des aérosols primaires.

Les sources primaires peuvent être regroupées en 4 catégories :

- source marine,
- sources terrigènes (phénomène d'érosion des sols),
- sources biogéniques,
- sources anthropiques telles que la combustion (chauffage, trafic routier ou autres), l'agriculture, les processus industriels, les carrières,...

Les principaux composés constituant les particules sont les suivants :

- des composés organiques : la matière organique (OM pour « Organic Matter ») est d'origine primaire (anthropique ou non) et secondaire, regroupant plusieurs centaines de composés organiques différents. On y retrouve les alcanes, les HAP, les sucres (notamment le lévoglucosan), les dioxines et furanes. Le traceur de ces composés est le carbone organique (OC) qui correspond uniquement au carbone contenu dans la matière organique ;
- des composés inorganiques :
 - le carbone élémentaire (EC pour Elemental Carbon), principalement d'origine primaire. On le nomme également carbone suie. Il est émis lors de la combustion ;
 - les espèces ioniques : les sulfates (SO_4^{2-}) et les nitrates (NO_3^-) essentiellement formés secondairement dans l'atmosphère à partir de l'ammoniac et de formes acides (sulfurique et nitrique) produites par oxydation de soufre et d'azote d'origines anthropiques ;
- de sels marins principalement composés de chlorure de sodium. Ce dernier est tracé par la mesure du sodium (Na^+). D'autres espèces présentes dans les embruns marins seront également tracées (Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) ;
- des poussières minérales dites crustales ou communément appelées « dust ». Elles peuvent être d'origines naturelle (particules terrigènes, d'origine saharienne ou autres, érosion) ou anthropique (exploitation des sols). Ces composés sont tracés par le calcium non marin (noté $[\text{nssCa}^{2+}]$, pour "non sea-salt").

Les composés mesurés dans le cadre de cette étude sont donc :

- Les cations et les anions : NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
- Le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC)

- Des sucres (glucose), des polyols (arabitol, manitol et sorbitol) qui sont des espèces d'origine biogénique et des monosaccharides anhydrides (lévoglucosan, mannosan et galactosan) qui sont des traceurs de la combustion de la biomasse.

Effets sur la santé : les particules présentent des risques sanitaires avérés (*Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en France continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique de Santé Publique France*). En effet, il est clairement établi que les plus grosses particules sont retenues par les voies aériennes supérieures. Par contre, les particules de petites tailles pénètrent facilement dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires où elles se déposent. Elles peuvent donc altérer la fonction respiratoire des personnes sensibles (enfants, personnes âgées, asthmatiques). De plus elles peuvent véhiculer des composés toxiques tels que les dioxines et furanes.

Rappelons aussi que les particules sont reconnues comme un cancérigène certain pour l'homme par l'OMS depuis 2012. De plus, selon l'agence de Santé Publique France, la pollution de l'air due aux particules fines serait responsable de 48 000 décès chaque année en France¹. L'agence a estimé que près de 1 600 décès pourraient être évités en région Centre-Val de Loire si les concentrations en particules baissaient².

A.1.2. Réglementation

Les particules en suspension PM₁₀ et PM_{2,5} sont soumises à des valeurs limites et des objectifs de qualité (tableau 1). Ces valeurs annuelles permettent de caractériser le niveau de pollution de fond des particules.

Il est à noter que ces seuils sont fixés sur la masse et non sur la composition de la particule.

La pollution aiguë est, quant à elle, suivie à l'aide du nombre de jours de dépassement des seuils de recommandation et d'information ainsi que d'alerte. Ils font l'objet d'arrêtés préfectoraux départementaux. Ces seuils sont dépassés chaque année en région Centre-Val de Loire.

	Valeurs limites	Objectifs de qualité	Valeurs cibles	Seuils de recommandation et d'information du public	Seuils d'alerte
PM₁₀ (Particules fines de diamètre inférieur ou égal à 10 micromètres)	En moyenne annuelle : 40 µg/m ³ En moyenne journalière : 50 µg/m ³ à ne pas dépasser plus de 35 jours par an (soit 9,6 % du temps).	En moyenne annuelle : 30 µg/m ³		En moyenne sur 24h : 50 µg/m ³	En moyenne sur 24h : 80 µg/m ³
PM_{2,5} (Particules fines de diamètre inférieur ou égal à 2,5 micromètres)	En moyenne annuelle : 25 µg/m ³	En moyenne annuelle : 10 µg/m ³	En moyenne annuelle : 20 µg/m ³		

Tableau 1 : Valeurs réglementaires en particules en suspension

¹ <http://www.santepubliquefrance.fr/Accueil-Presses/Tous-les-communiqués/Impacts-sanitaires-de-la-pollution-de-l-air-en-France-nouvelles-donnees-et-perspectives>

² <https://www.liqair.fr/actualites/etude-egis-le-poids-de-la-pollution-atmospherique-dans-la-mortalite-en-centre-val-de-loire>

A.2. Les dioxines et les furanes

Les dioxines (PCDD : polychlorodibenzodioxines) et les furanes (PCDF : polychlorodibenzofuranes) font partie de la famille des Polluants Organiques Persistants, plus connus sous l'appellation de POP (figure 1). Ce sont des composés aromatiques tricycliques chlorés dotés de propriétés physico-chimiques voisines.

Les PCDD et les PCDF ont en commun la propriété d'être stables jusqu'à des températures élevées, d'être fortement lipophiles (solubles dans les solvants et les graisses) et peu biodégradables, d'où la présence d'une forte bioaccumulation dans l'environnement et dans la chaîne alimentaire et par conséquent chez l'homme (tissus adipeux, foie, laits maternels...).

Ils sont peu volatils et se dispersent dans l'atmosphère par adsorption sur les fines particules. Etant donné leur stabilité, ces composés peuvent ainsi être transportés sur de longues distances avant de retomber au sol.

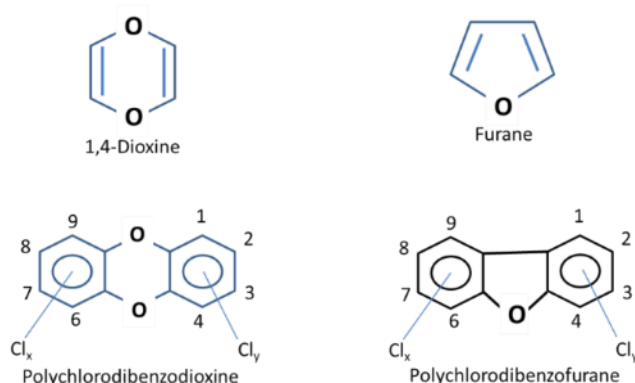


Figure 1 : Représentation des molécules PCDD (à gauche) et PCDF (à droite).

Les dioxines et furanes participent à la composition chimique des particules dans l'air ambiant. En effet elles se dispersent dans l'atmosphère en s'associant aux particules en suspension. Dans le détail de leur composition (cf. chapitre B.1-Les particules en suspension), elles font partie de la matière organique.

A.2.1. Sources et impacts

La formation des dioxines et furanes est essentiellement liée aux activités humaines mais peut également être d'origine naturelle (feux, volcans...). Ces molécules se forment essentiellement lors de phénomènes de combustion mal maîtrisés ou dont l'efficacité n'est pas maximale. Elles peuvent être rencontrées dans tous les secteurs d'activités mais plus particulièrement au cours de l'incinération des déchets et de la production d'agglomérés pour les hauts-fourneaux, voire dans quelques autres procédés particuliers. La synthèse des dioxines et furanes nécessite au minimum la présence de composés halogénés (généralement sous forme d'halogénures métalliques), d'un catalyseur (cuivre, fer...) ou de précurseurs (molécules de structure chimique proche de celle des dioxines).

Les inventaires réalisés par le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) traduisent une forte baisse des émissions anthropiques de dioxines et furanes depuis 1990 [1]. Celles-ci sont en effet passées d'environ 1 776 g I-TEQ en 1990 à environ 119 g I-TEQ en 2013 (figure 2). Cette diminution est observée dans l'ensemble des secteurs, en particulier grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'incinération des déchets et de la sidérurgie. La répartition par secteur (figure 2) est implicitement très différente en 1990 de celle observée en 2013. D'après les données de l'inventaire des émissions du CITEPA pour l'année 2014, les émissions de dioxines et furanes, en g-I-TEQ, en France, sont majoritairement issues du secteur résidentiel/tertiaire et notamment à cause du brûlage illicite des câbles.

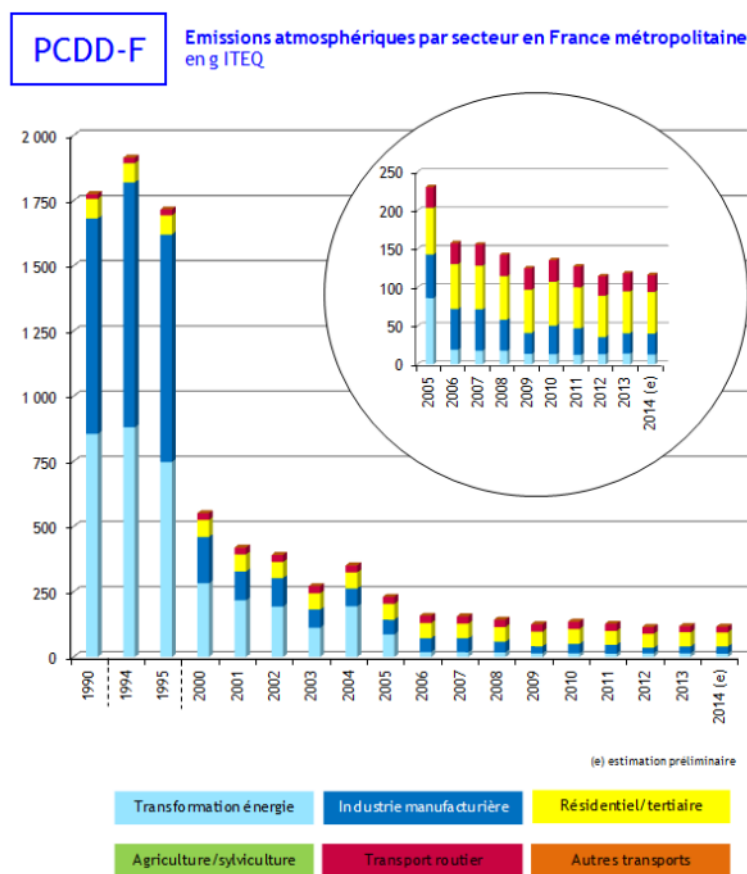


Figure 2 : Emissions atmosphériques par secteur en France de dioxines et furanes (Source : [CITEPA](#))

Les dioxines et furanes ont en commun une très grande stabilité chimique et physique qui, avec leur caractère lipophile, expliquent leur accumulation le long des chaînes alimentaires. Les concentrations en dioxines et furanes sont donc les plus importantes chez les espèces situées à la tête de la chaîne alimentaire : l'homme et les carnivores (figure 3). La principale voie de contamination humaine par les dioxines et furanes est l'ingestion (90% de l'exposition).

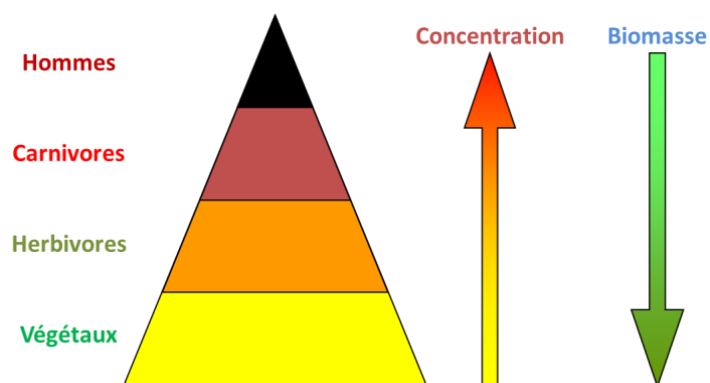


Figure 3 : Evolution des concentrations en dioxines et furanes le long de la chaîne alimentaire

Effets sur la santé : le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC) a classé la 2,3,7,8 TCDD (dioxine Seveso) comme substance cancérogène pour l'homme (groupe 1). Les autres formes de dioxines restent dans le groupe 3 (substances non classifiables en ce qui concerne leur cancérogénicité). Globalement, plusieurs effets sur la santé peuvent être observés : cancer, chloracné, hépatotoxicité, immunosuppression, perturbation endocrinienne, défaut de développement et reproduction,...

A.2.2. Facteur équivalent toxique

Les dioxines et les furanes présentent des toxicités très variables, en fonction du nombre et du positionnement des atomes de chlore. Parmi les 210 composés existants (75 PCDD et 135 PCDF), les 17 congénères les plus toxiques (7 congénères dioxines et 10 congénères furanes) comportent un minimum de quatre atomes de chlore occupant les positions 2, 3, 7 et 8. Leur toxicité diminue lorsque le nombre de chlore croît. Ces 17 congénères toxiques n'ont donc pas tous la même toxicité. Pour traduire cette différence de toxicité, il a été établi un coefficient de pondération pour chacun, en prenant comme base un coefficient de 1 pour le congénère le plus toxique : la tetrachlorodibenzodioxine (2,3,7,8 TCDD) dite dioxine de Seveso (figure 4).

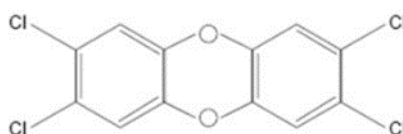


Figure 4 : Représentation du congénère le plus toxique : 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (TCDD)

La mesure de toxicité d'un échantillon passe par la mesure quantitative des 17 congénères toxiques, auxquelles est appliqué le facteur d'équivalent toxique, ce qui permet d'obtenir pour un échantillon donné sa teneur en équivalent toxique dioxines et furanes ou I-TEQ. L'indice international de toxicité du mélange I-TEQ est calculé à partir de la figure 5.

$$I\text{-TEQ} = \sum (TEF_i \times C_i)$$

avec C_i étant la concentration du $i^{\text{ème}}$ élément

Figure 5 : calcul de l'I-TEQ.

Il existe deux facteurs équivalents toxiques (Toxic Equivalent factor : TEF), l'un utilisé par l'OTAN : I-TEQ, et l'autre utilisé par l'OMS : I TE (tableau 2).

Dans la suite du rapport, les équivalents toxiques seront calculés avec les facteurs utilisés par l'OTAN.

<u>DIOXINES</u> <u>CONGENERES</u>	I-TEQ OTAN (1988)	I-TE OMS (1997)	<u>FURANES</u> <u>CONGENERES</u>	I-TEQ OTAN (1988)	I-TE OMS (1997)
2,3,7,8 TCDD	1	1	2,3,7,8 TCDF	0,1	0,1
			2,3,4,7,8 PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,7,8 PeCDD	0,5	1	1,2,3,7,8 PeCDF	0,05	0,05
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,1	0,1	1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,1	0,1	1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,1	0,1	1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,1	0,1
			2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,01	0,01	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,01	0,01
			1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	OCDF	0,001	0,0001

Tableau 2 : Facteurs internationaux d'équivalent toxique pour les 17 congénères toxiques

A.2.3. Réglementation et niveaux de référence

A l'heure actuelle, il n'existe pas de réglementation pour les niveaux de dioxines et furanes dans l'air ambiant.

Seul l'arrêté du 20 septembre 2002 impose aux exploitants un suivi annuel de l'impact des rejets de dioxines/furanes et métaux lourds dans l'environnement de leurs UIOM. Il fixe ainsi une valeur limite de 0,1 ng I-TEQ/m³ à l'émission.

Toutefois de nombreuses études ont été menées en France afin d'évaluer les concentrations de dioxines dans différents environnements. Ainsi, en 2001, l'INERIS fournit dans son rapport intitulé « Méthode de surveillance des retombées des dioxines et furanes autour d'une UIOM » [2], les niveaux généralement observés en zone rurale et en zone urbaine ou industrielle (tableau 3).

Zone	pg/m ³	fg I-TEQ/m ³
Rurale éloignée	<0,5	<10
Rurale	0,5-4	20-50
Urbaine ou industrielle	10-100	100-400

Tableau 3 : Concentrations typiques de dioxines et furanes dans l'air ambiant

Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont également réalisé des études visant à déterminer les concentrations en dioxines dans l'air. Une liste non-exhaustive de ces études et de leurs résultats sont indiqués dans le tableau 4.

Nom de l'AASQA	Année de l'étude	Gamme de valeurs mesurées (fg I-TEQ/m ³)
Atmo Poitou-Charentes [3]	2005	20,6 – 94,3
Atmo Poitou-Charentes [4]	2006	9,6 – 41,5
Airparif [5]	2004-2005	10 – 3 410
Air Languedoc-Roussillon [6]	1999 à 2009	20 - 140
Air Rhône-Alpes [7]	2006-2007	6,5 – 165
Air Rhône-Alpes [8]	2008-2012	44 – 745
Limair [9]	2008 - 2013	0,4 à 10,6

Tableau 4 : Gamme de valeurs en dioxines et furanes mesurés dans l'air ambiant en France

En 2010, le réseau de surveillance ATMO Auvergne Rhône-Alpes a établi des valeurs de références qui permettent de caractériser les résultats des mesures [8] :

- 100 pg/m³ sur une semaine
- 40 fg I-TEQ/m³ sur une année

Ces valeurs de référence correspondent à des seuils dont le dépassement a permis de mettre en évidence l'influence probable d'une source locale de pollution comme le brûlage de câbles ou d'un événement régional comme un épisode de pollution par les particules.

B. Méthodes de prélèvement et d'analyse



Les mesures en air ambiant réalisées dans le cadre de cette étude visent à quantifier la fraction particulaire.

Pour ce faire, l'air est prélevé à l'aide de préleveur haut débit (30 m³/h) de type DA-80 de Digital (photo ci-contre). Des filtres de quartz initialement conditionnés par les laboratoires d'analyses récoltent les particules de diamètre inférieur à 10 µm.

Pour les dioxines et furanes, la durée d'échantillonnage était de 7 jours afin de récolter suffisamment de matière et ainsi être supérieur aux limites analytiques de quantification.

Pour la caractérisation particulaire, la durée d'échantillonnage est de 24 heures.

Les prélèvements sont ensuite analysés par le laboratoire Micropolluants Technologie, accrédité Cofrac pour l'analyse des dioxines et furanes et le laboratoire LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement) pour l'analyse de la composition chimique des particules.

- L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution permet de quantifier les 17 congénères recherchés pour les dioxines et furanes.

- L'analyse de la matière carbonée (carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC)) est réalisée directement sur un poinçon issu du filtre, à l'aide d'un analyseur thermo-optique «Sunset Laboratory».
- L'analyse de la fraction ionique des aérosols et des acides organiques légers est réalisée sur la phase aqueuse par chromatographie ionique.
- Enfin l'analyse de la fraction soluble des sucres et des polyols est réalisée sur la phase aqueuse, par une méthode d'HPLC (chromatographie liquide haute performance) avec détection par PAD (Pulsed Amperometric Detection).

C. Les sites de mesure

Le choix des sites de mesures de cette étude a été réalisé en fonction des connaissances sur les émissions de dioxines et furanes en région Centre-Val de Loire, rappelons que l'un des objectifs de l'étude étant de mesurer ces polluants dans l'air ambiant.

Au niveau de la région Centre-Val de Loire, la figure 6 présente les émissions communales de 2010 avec l'intégration des émissions industrielles GERP de 2011 (déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et des déchets). Ces émissions sont issues de l'inventaire régional 2010 réalisé par Lig'Air.

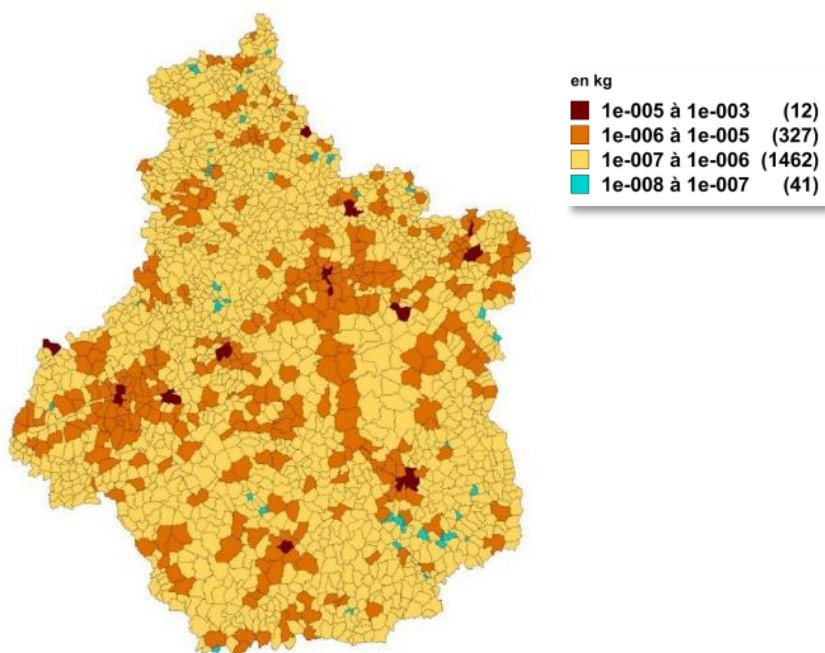


Figure 6 : Emissions communales 2010 en PCDD-F (avec industries GERP 2011)

Les sites de la campagne régionale ont été choisis parmi les douze sites les plus émetteurs en dioxines et furanes. Toutefois, l'objectif étant de caractériser l'exposition de la population, ils ont donc été implantés en zone urbaine et pour l'un d'entre eux dans une zone proche d'un site industriel émetteur.

A partir de la prise en compte de plusieurs paramètres comme la présence de sites industrialisés, l'exposition de la population ou encore la logistique (disponibilité des lieux, zones aérées, alimentation électrique disponible), 4 sites ont été retenus : Orléans-La Source, Montargis, Sully-sur-Loire et Joué-lès-Tours.

Ces quatre sites sont représentatifs des quatre zones administratives de surveillance (la zone agglomération Orléans, la zone agglomération de Tours, la zone urbanisée régionale et la zone régionale).

C.1. Joué-lès-Tours

Ce site en zone urbaine dense était implanté dans la cour d'une école élémentaire située dans un quartier pavillonnaire (figure 7) de la commune de Joué-lès-Tours (Indre-et-Loire).

La répartition des émissions en fonction du secteur d'activité permet de spécifier le secteur majoritaire responsable des émissions de PCDD-F. Pour le site de Joué-lès-Tours, le domaine d'émissions majoritaire des PCDD-F est le résidentiel/tertiaire (48,4 %) suivi du transport (~35 %) (Figure 8).



Figure 7 : Site de mesure de Joué-lès-Tours

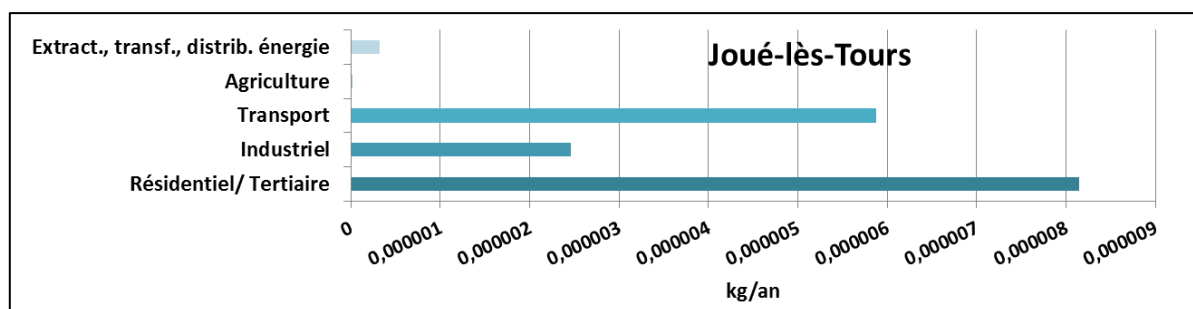


Figure 8 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité

C.2. Orléans-La Source

Ce site se trouvait en zone urbaine au sud d'Orléans (Loiret) située dans le parc du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) d'Orléans (figure 10).

Sur la commune d'Orléans, selon l'inventaire des émissions de Lig'Air, les émissions de PCDD-F sont principalement dues au secteur résidentiel/tertiaire (54,7 %). Le secteur industriel représente à lui seul seulement 15,4% des émissions de PCDD-F (figure 9).

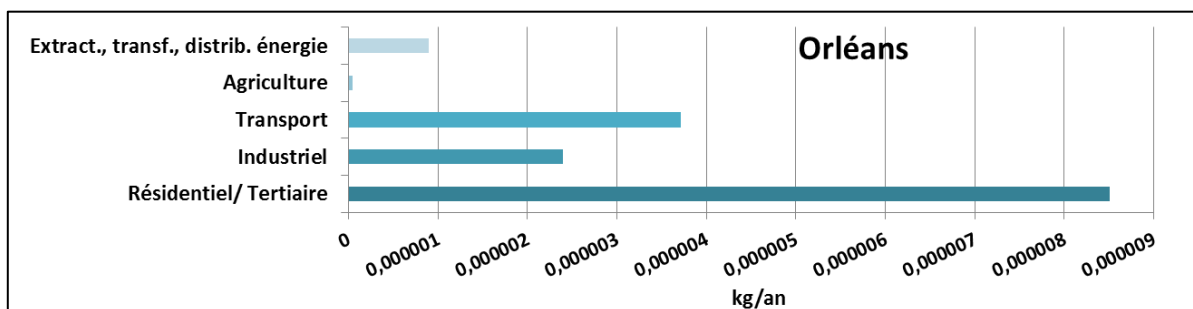


Figure 9 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité



Figure 10 : Site de mesure d'Orléans-La Source

C.3. Montargis

Les préleveurs de Montargis (Loiret) ont été installés en zone urbaine dans l'enceinte des serres municipales de la commune (figure 11). Le secteur résidentiel/tertiaire comptabilise 55% des émissions de PCDD-F (figure 12). Les émissions en dioxines et furanes sur cette commune sont 5 fois moins importantes que celles évaluées sur Orléans et Tours.



Figure 11 : Site de mesure de Montargis

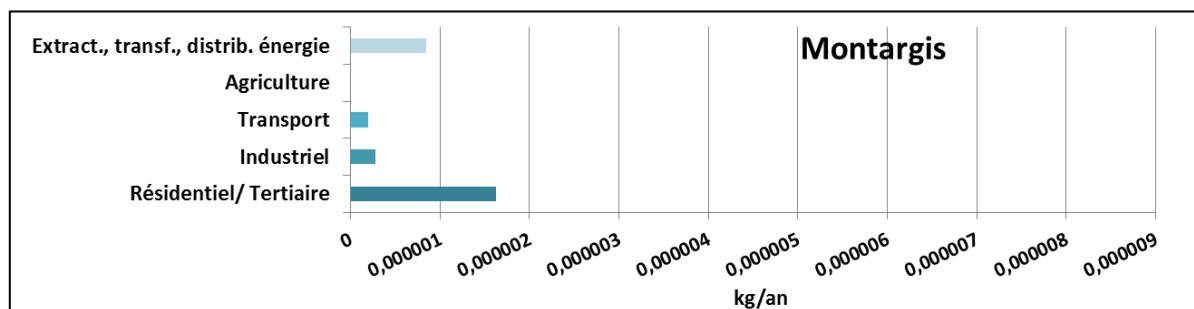


Figure 12 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité

C.4. Sully-sur-Loire

Le site de Sully-sur-Loire (Loiret) a été retenu pour sa part du fait de la part importante des émissions dues au secteur l'industriel avec 97,5%, issu principalement d'une entreprise spécialisée dans la fabrication de panneaux dérivés du bois (figure 14). Les mesures ont été effectuées depuis la cour d'un ancien abattoir (figure 13).



Figure 13 : Site de mesure de Sully-sur-Loire

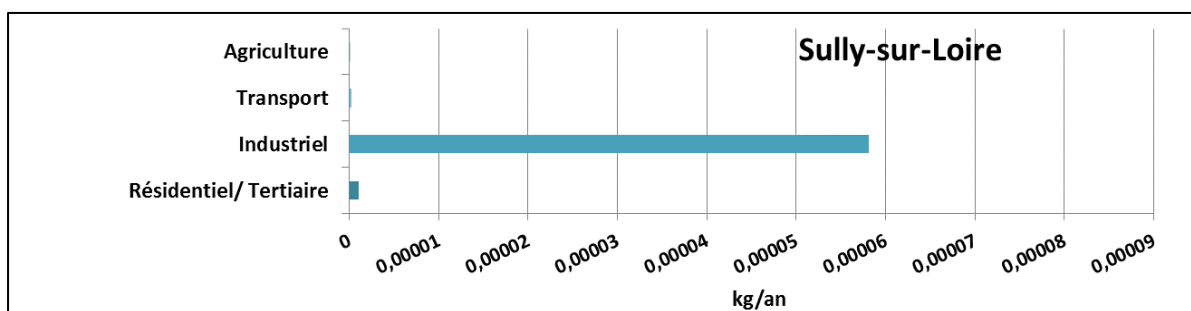


Figure 14 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité

D. Périodes de prélèvements

Deux prélèvements ont été réalisés par site et par saison. Les prélèvements des dioxines et furanes, avaient une durée d'une semaine afin de récolter suffisamment de matière pour obtenir des concentrations supérieures aux limites analytiques de quantification.

Pour la caractérisation particulaire, les prélèvements correspondaient à une journée.

La campagne de mesure s'est échelonnée du 16 janvier au 15 décembre 2015. Les tableaux 5 et 6 récapitulent les dates de prélèvements concernant les dioxines et furanes et les particules en suspension.

	Orléans		Montargis		Sully-sur-Loire		Joué-Lès-Tours	
Hiver	Semaine 3	Semaine 4	Semaine 8	Semaine 9	Semaine 10	Semaine 11	Semaine 12	Semaine 13
Printemps	Semaine 14	Semaine 15	Semaine 16	Semaine 17	Semaine 18	Semaine 19	Semaine 21	Semaine 22
Été	Semaine 27	Semaine 28	Semaine 29	Semaine 30	Semaine 34	Semaine 35	Semaine 36	Semaine 37
Automne	Semaine 41	Semaine 42	Semaine 43	Semaine 45	Semaine 46	Semaine 47	Semaine 49	Semaine 50

Tableau 5 : Périodes de prélèvements des dioxines et furanes en 2015 sur les 4 sites surveillés

	Orléans		Montargis		Sully-sur-Loire		Joué-Lès-Tours	
Hiver	Du 16 au 23 janvier	Du 23 au 30 janvier	Du 16 au 17 février	Du 24 au 25 février	Du 2 au 3 mars	Du 10 au 11 mars	Du 23 au 24 mars	Du 31 mars au 1 ^{er} avril
Printemps	Du 1 ^{er} au 2 avril	Du 9 au 10 avril	Du 16 au 17 avril	Du 24 au 25 avril	Du 30 avril au 1 ^{er} mai	Du 8 au 9 mai	Du 19 au 20 mai	Du 27 au 28 mai
Été	Du 1 ^{er} au 2 juillet	Du 9 au 10 juillet	Du 16 au 17 juillet	Du 24 au 25 juillet	Du 19 au 20 août	Du 27 au 28 août	Du 3 au 4 septembre	Du 11 au 12 septembre
Automne	Du 6 au 7 octobre	Du 14 au 15 octobre	Du 21 au 22 octobre	Du 29 au 30 octobre	Du 12 au 13 novembre	Du 20 au 21 novembre	Du 1 ^{er} au 2 décembre	Du 9 au 10 décembre

Tableau 6 : Périodes de prélèvements des particules en suspension en 2015 sur les 4 sites surveillés

Trois prélèvements dédiés à la caractérisation des particules, sur le site de Sully-sur-Loire n'ont pas pu être exploités. Le prélèvement du 30 avril au 1^{er} mai 2015 présentait une tâche noire au centre du filtre non identifiée ce qui a engendré l'invalidation de la mesure. Les prélèvements du 12 au 13 novembre et du 20 au 21 novembre 2015 ont dû être invalidés du fait d'un problème de livraison auprès du laboratoire d'analyse. Les conditions de stockage des filtres n'ont pas pu être respectées ce qui a conduit à invalider les résultats obtenus.

E. Les principaux résultats

E.1. Les particules en suspension PM₁₀

E.1.1. Mesures en masse

Lig'Air dispose d'un réseau de mesure en continu des particules en suspension PM₁₀ via ses stations fixes de surveillance. Ainsi, pour les périodes de prélèvements de cette étude, des mesures de concentrations d'analyseurs de référence sont disponibles. Elles sont regroupées dans la figure 15 et comparées au seuil d'information et de recommandation (50 µg/m³ sur 24h).

Pour les sites d'Orléans-La Source et de Montargis, l'analyseur automatique était situé à proximité immédiate du préleveur. Concernant le site de Joué-lès-Tours, les mesures de concentrations en PM₁₀ prises en compte pour l'étude sont celles issues de la station fixe de La Bruyère (situé à 10 km de Joué-lès-Tours). Enfin, Lig'Air ne disposant pas de station de surveillance sur la commune de Sully-sur-Loire, les données de particules PM₁₀ utilisées sont celles mesurées par la station la plus proche, à savoir, La Source-CNRS.

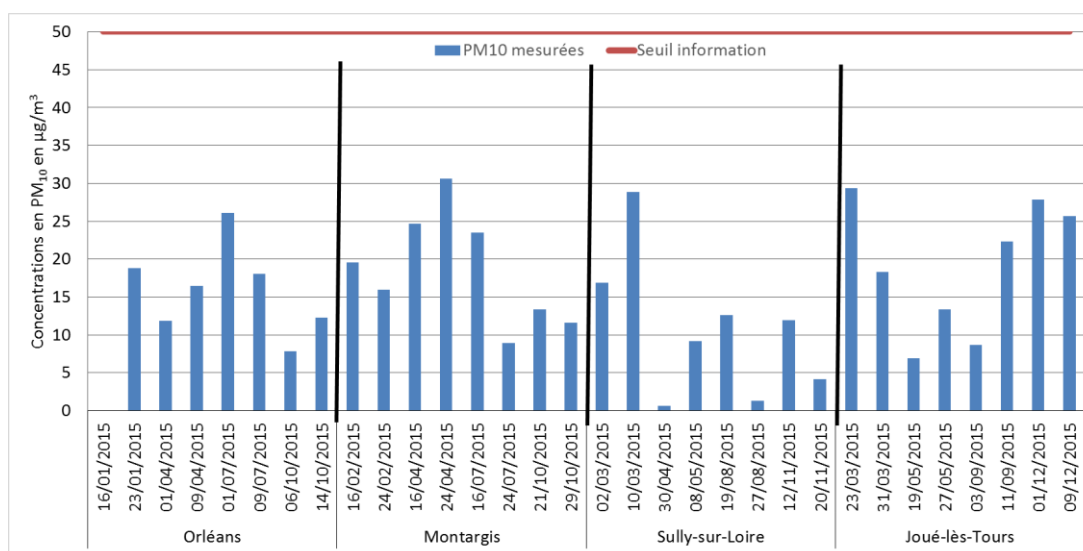


Figure 15 : Moyennes journalières en PM₁₀ mesurées sur les stations fixes pour les journées de prélèvements de caractérisation chimique.

Majoritairement les concentrations les plus faibles sont observées en période estivale alors qu'elles sont plus importantes en hiver et au printemps. Ce comportement saisonnier est bien connu pour ce polluant primaire dont les épisodes de pollution sont généralement observés en hiver lors de périodes anticycloniques, froides impliquant une augmentation des émissions dues à une utilisation importante du chauffage) et au printemps avec l'utilisation massive d'engrais lors des périodes d'épandage.

L'année 2015 a été marquée en région Centre-Val de Loire par quelques épisodes de pollution aux particules survenus en début d'année (entre janvier et mars 2015). Aucun prélèvement n'a été réalisé au cours de ces périodes de pollution. Ceci implique qu'aucune moyenne journalière calculée à partir des concentrations mesurées (figure 15) n'a atteint le seuil d'information et de recommandation (50 µg/m³) pendant les périodes de prélèvements. Pour rappel, l'objectif est de connaître globalement les caractéristiques physico-chimiques des particules en suspension qui impactent la région Centre-Val de Loire et non de caractériser spécifiquement, pour cette étude, les épisodes de pollutions.

E.1.2. Evolution des principaux constituants des particules

Une partie des résultats (un filtre au printemps et deux filtres en automne) sur le site de Sully-sur-Loire ont dû être invalidés comme expliqué dans le chapitre D. Ainsi, seules les moyennes annuelles calculées à partir des filtres validées sur ce site sont présentées dans la suite du rapport mais ne seront pas commentés car non représentatives de l'ensemble des saisons.

Pour l'ensemble des filtres analysés, les concentrations moyennes annuelles des constituants recherchés pour l'année 2015 ont été regroupées dans le tableau 7 :

Unité : ng/m ³	Orléans-La Source	Montargis	Sully-sur-Loire	Joué-lès-Tours
OC	3 698	4 048	2 929	3 667
EC	519	565	361	965
Cl⁻	903	496	682	1 456
NO₃⁻	2 279	2 300	2 521	2 615
SO₄²⁻	1 829	1 438	1 205	1 180
Na⁺	966	774	850	1 258
NH₄⁺	877	850	914	796
K⁺	116	117	82	119
Mg²⁺	67	46	53	89
Ca²⁺	283	349	152	334
lévoglucosan	234	301	239	334
mannosan	24	29	19	31
galactosan	13	14	9	12
arabitol	19	24	18	12
sorbitol	0	0	0	1
mannitol	15	17	17	10
MSA	47	20	9	15
glucose	16	18	17	13

Tableau 7 : Concentrations moyennes des espèces chimiques mesurées sur les 4 sites urbains en 2015 en ng/m³

Les composés majoritaires de la composition des particules sur l'ensemble des sites sont :

- La matière carbonée (OC et EC).
- Les ions majoritaires : le nitrate, le sulfate, le sodium, l'ammonium et le chlore.

Ces premières observations montrent que les particules en suspension qui influencent ces 4 sites semblent posséder les mêmes caractéristiques physico-chimiques et semblent provenir des mêmes sources d'émissions.

Dans la suite de ce rapport, les composés majoritaires puis les composés traceurs de la combustion de la biomasse (monosaccharides anhydrides) et enfin les traceurs d'origine biogénique (polyols, sucres,...) seront détaillés.

E.1.2.a) La matière carbonée

La matière carbonée regroupe le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC).

Les évolutions du EC et du OC pour chaque site sont regroupées sur la figure 16.

A l'exception du site d'Orléans-La Source, les concentrations maximales en matière carbonée sont observées en automne et en hiver. Les niveaux de matière carbonée sont relativement du même ordre de grandeur entre les 4 sites en fonction des saisons. Les concentrations en carbone organique sont nettement supérieures à celles du carbone élémentaire. Ces deux composés présentent des profils d'évolution comparables.

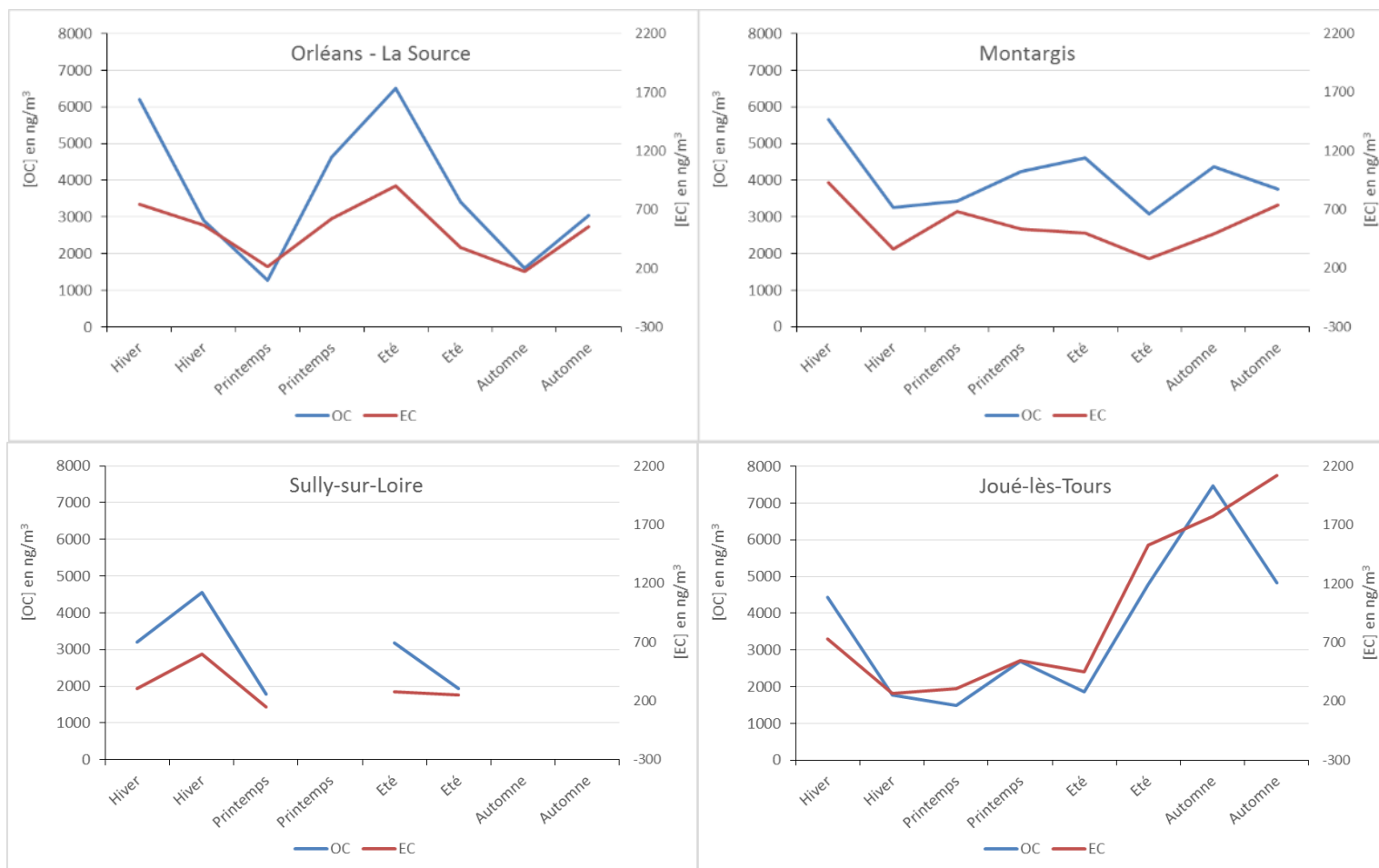


Figure 16 : Evolution des concentrations en matière carbonée (EC et OC) en ng/m³ en 2015

E.1.2.b) Les espèces ioniques

Une autre grande composante des particules correspond aux espèces ioniques.

Les évolutions des concentrations de nitrate (NO_3^-), de sulfate (SO_4^{2-}), d'ammonium (NH_4^+), de sodium (Na^+) et de chlore (Cl^-) sont regroupées sur les graphes de la figure 17.

Le nitrate, le sulfate et l'ammonium sont trois espèces chimiques d'origine secondaire et dont leurs sources sont majoritairement anthropiques.

Le nitrate est le composé qui enregistre la plus grande variation au cours de cette campagne. Les concentrations maximales de nitrate sont observées principalement à la fin de la période hivernale (le 10 mars 2015 pour le prélèvement de Sully-sur-Loire et le 23 mars 2015 pour le prélèvement de Joué-lès-Tours). Ces fortes concentrations coïncident avec les périodes d'épandage d'engrais.

Comme indiqué précédemment (E.1.1), l'utilisation massive d'engrais est propice à une augmentation des concentrations en particules au cours de ces périodes. Le nitrate se trouve généralement sous forme de nitrate d'ammonium et de sulfate d'ammonium dans les particules. Ainsi, les profils d'évolution de ces trois composés sont globalement bien corrélés entre eux.

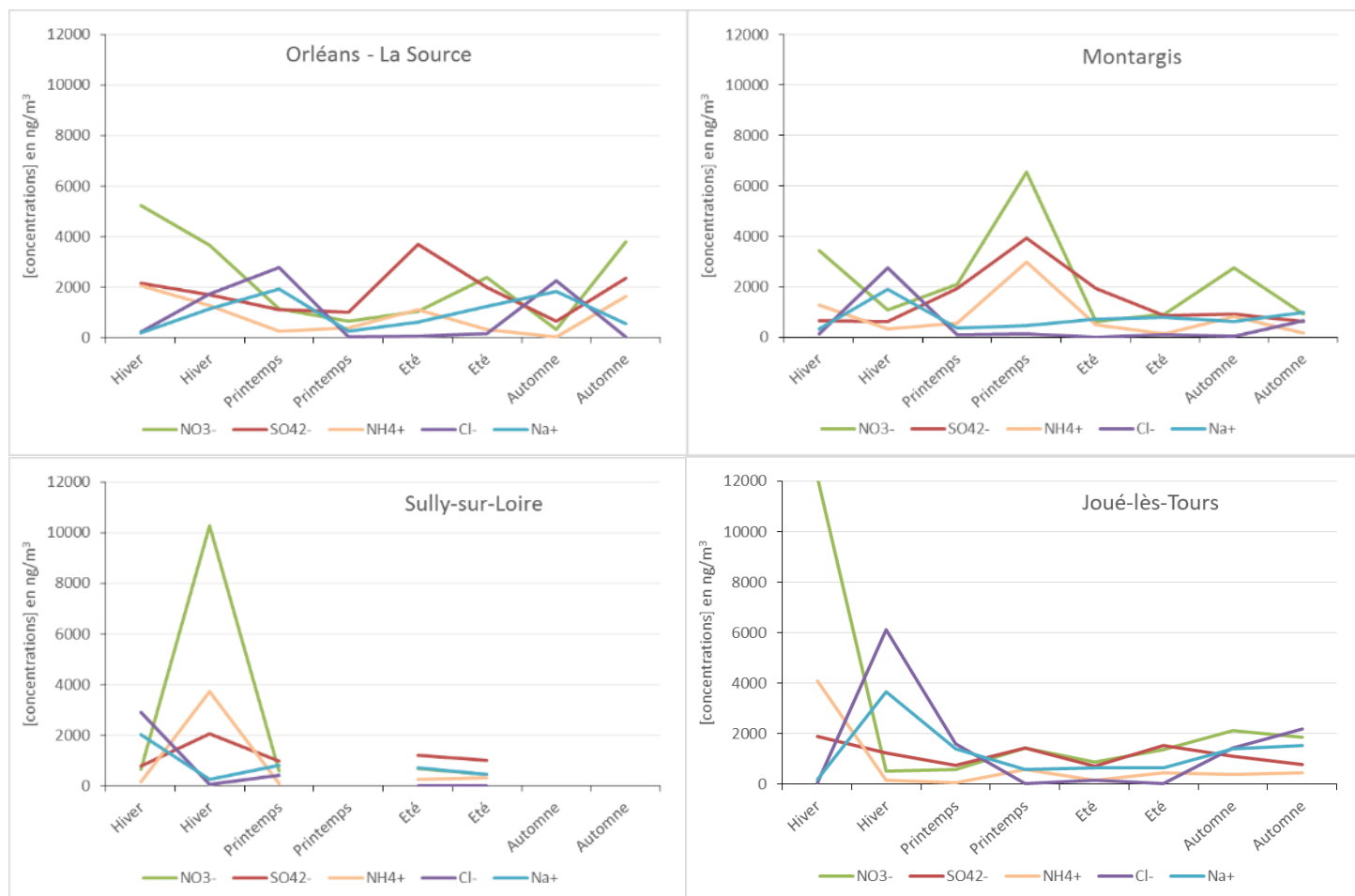


Figure 17 : Evolution des concentrations en espèces ioniques

E.1.2.c) Les traceurs de la combustion de la biomasse

Les monosaccharides anhydrides (lévoglucosan et ses deux isomères : mannosan et galactosan) sont des produits de dégradation de la cellulose par pyrolyse. Ils sont considérés comme des traceurs des émissions de la combustion de biomasse (Simoneit, 1999) et font partie de la matière organique dont est constituée la particule. L'évolution de leurs concentrations permet de mettre en évidence une source d'émissions de particules.

Le lévoglucosan est le composé majoritaire quel que soit le site. Il enregistre les plus fortes concentrations principalement en automne et en hiver (figures 18) confirmant la forte influence des émissions essentiellement dues chauffage.

Les profils temporels entre ces trois composés sont relativement similaires mais présentent un facteur 10 entre les concentrations en lévoglucosan d'un côté et le mannosan et le galactosan de l'autre.

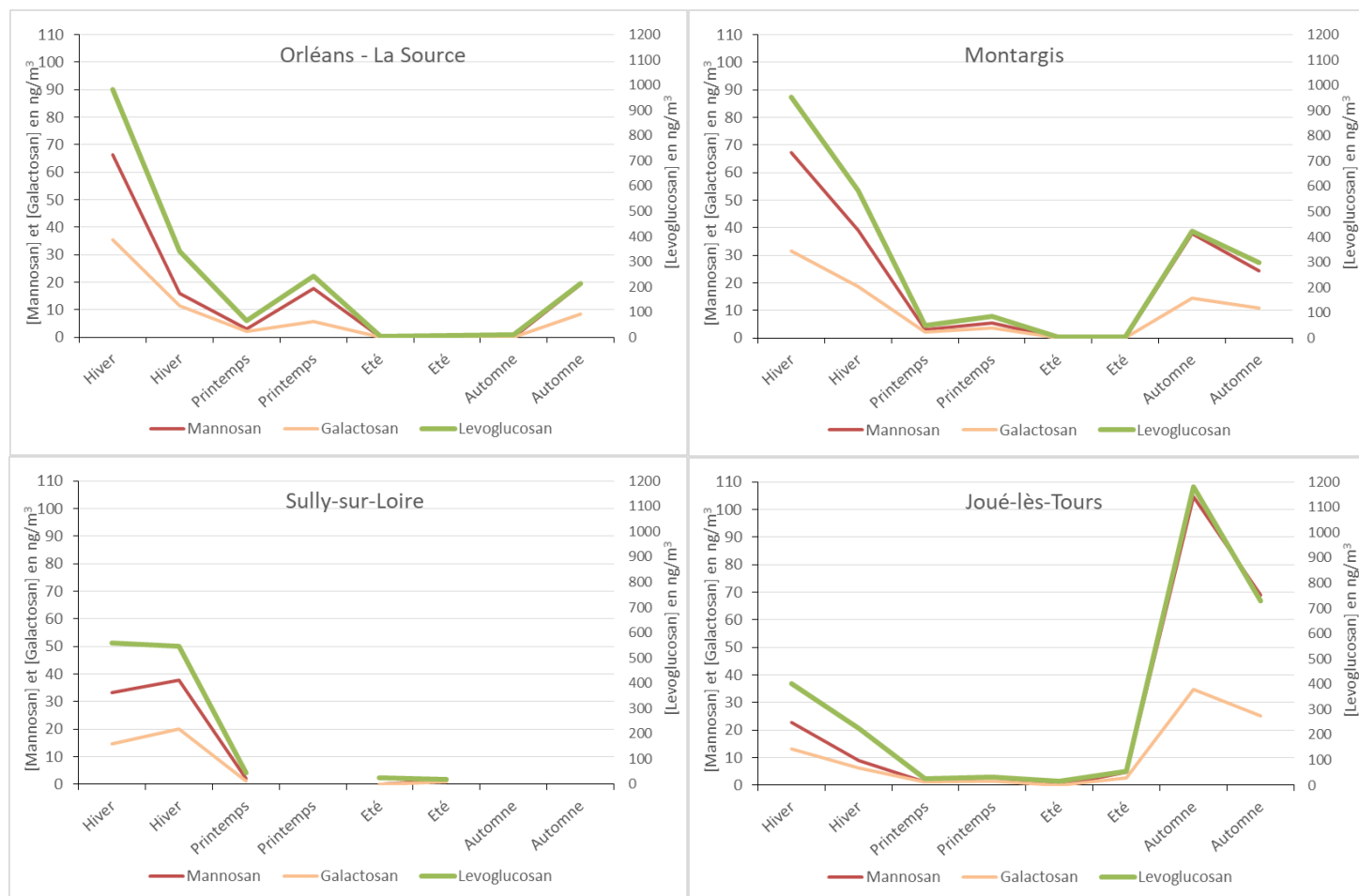


Figure 18 : Evolution des concentrations en monosaccharides anhydrides (ng/m³)

La figure 19 récapitule les moyennes des concentrations en monosaccharides selon la saison et en considérant les 4 sites. Ces résultats confirment que les concentrations maximales en monosaccharides sont associées aux périodes hivernales et automnales avec une forte influence de la combustion de la biomasse sur les particules lors des périodes d'utilisation massive du chauffage.

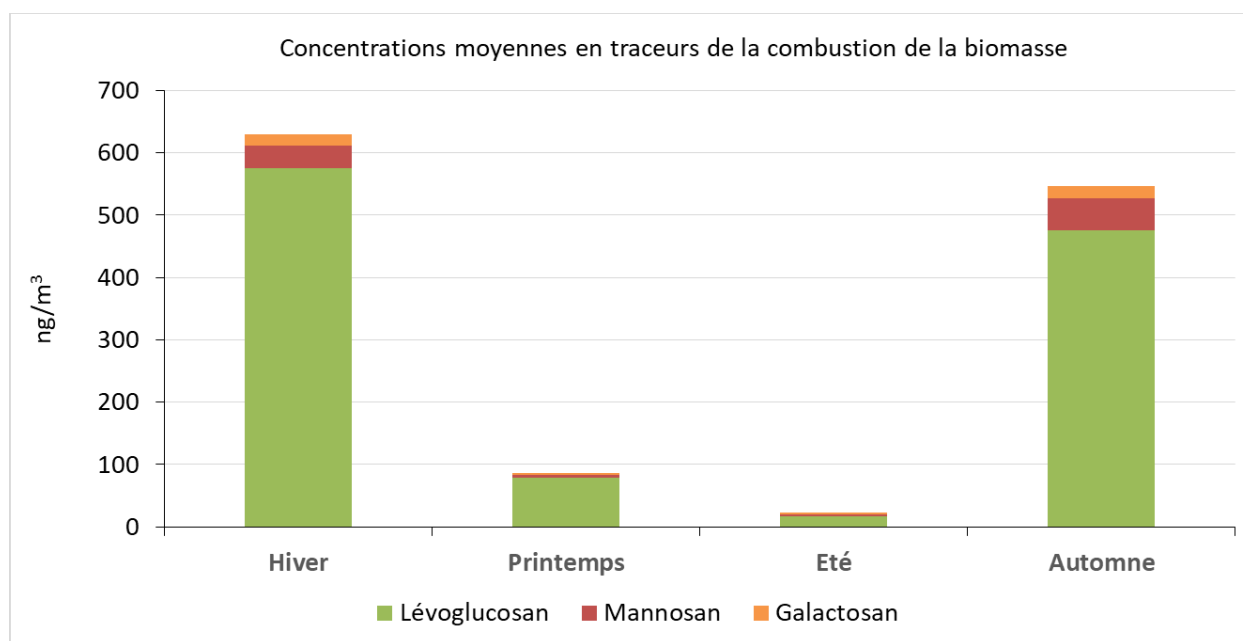


Figure 19 : Concentrations moyennes en lévoglucosan, mannosan et galactosan en ng/m³.

E.1.2.d) Les traceurs de la source biogénique

L'arabitol, le mannitol et le sorbitol font parties de la famille des polyols. Ils sont généralement utilisés comme traceurs des sources biogéniques des sols. Le glucose (sucre) est lié aux émissions biogéniques par des processus biologiques dans les sols.

Le MSA (Acide Méthanosulfonique) est un acide qui a pour unique origine la source biogénique marine. Il est issu de processus chimiques secondaires provenant de précurseurs gazeux.

Les concentrations de ces composés (tableau 7) sont très faibles mais permettent de mettre en évidence la complexité de la composition des particules, de la diversité des éléments chimiques constituant les particules ainsi que les sources d'émissions multiples qui influencent la composition chimique globale des particules.

Les variations saisonnières des concentrations de ces constituants sont illustrées sur la figure 20.

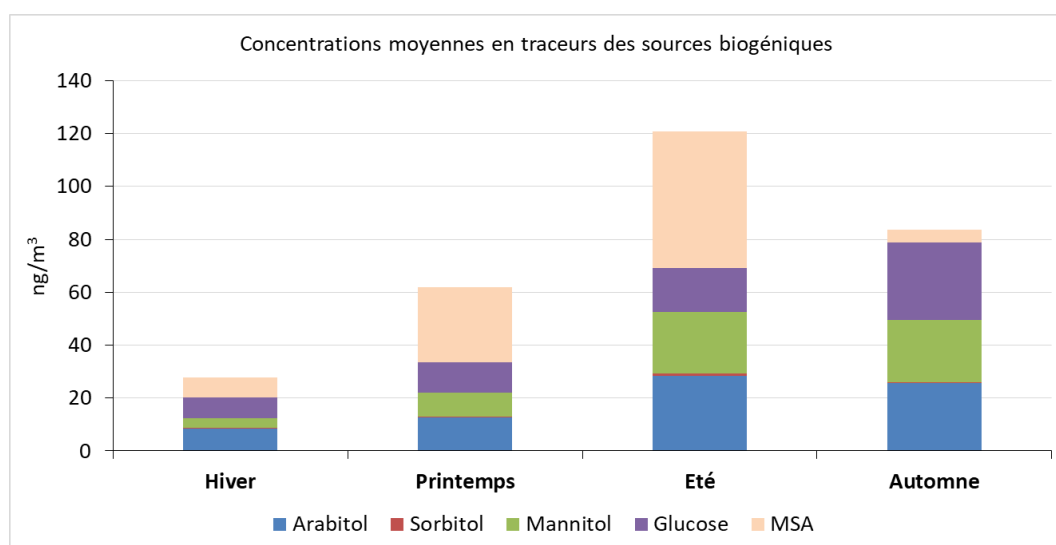


Figure 20 : Concentrations moyennes en polyols, sucre et MSA en ng/m³.

Les concentrations de ces composés sont beaucoup plus faibles que les composés détaillés précédemment. Ils semblent constituer une part moins importante dans la composition chimique des particules. Par conséquent, l'influence des sources biogéniques sur les particules affectant la région Centre-Val de Loire semblent moins importantes notamment en période hivernale. Les concentrations de ces espèces sont très faibles et ne représentent qu'une faible fraction des particules PM₁₀ analysées.

E.1.3. Le bilan de masse – Composition chimique des particules

Le bilan de masse présenté dans la suite de ce rapport se base sur la méthodologie mise en place par le LCSQA en 2009 [10] et dont la définition est reprise ci-dessous :

« La somme des espèces citées ci-dessus, comparée à la masse totale de PM permet de réaliser un bilan de masse, c'est à dire de reconstruire la composition chimique des PM. Ce bilan de masse est une étape essentielle pour mieux en connaître les sources. Cet exercice fait systématiquement apparaître une masse notée "nd" (non-déterminée). Cette quantité représente la différence entre la masse totale de PM (mesurées sur la station fixe) et la somme des masses des différentes composantes chimiques prises en compte ou reconstituées. Elle est obtenue en faisant la différence entre la masse mesurée par TEOM-FDMS et la somme des composants mesurés sur le site le plus proche sur la durée du prélèvement.

Cette masse a essentiellement trois origines :

- La masse d'eau : bien que mesurée dans des conditions d'humidité relative connues et relativement faibles, une masse d'eau résiduelle est présente dans les PM. Cette quantité, difficile à mesurer, est probablement généralement de l'ordre de 10% et peut atteindre 30% à 50% d'humidité relative.

- *Les espèces non mesurées ou estimées : la masse de chacune des espèces n'est pas toujours mesurée. Elle peut être mesurée partiellement ou estimée, comme par exemple la masse de matière organique (utilisation d'un facteur multiplicatif de la masse de OC), la masse d'éléments d'origine crustale ou encore la fraction remise en suspension par la circulation.*
- *Les incertitudes de mesure : Les incertitudes de mesure sont encore très peu connues. Cette lacune est en partie liée au fait que certaines composantes ne peuvent être qu'estimées, et que les méthodes de mesure utilisées sont encore très disparates.*

En conclusion, la réalisation du bilan de masse des PM est une étape essentielle vers une meilleure connaissance des sources de PM. Toutefois, Putaud et al. 2004 ont clairement montré qu'une des principales limites actuelles est le manque de comparabilité des méthodes mises en œuvre en Europe pour leur spéciation chimique. »

Il est rappelé que ce bilan n'a pas pu être calculé pour les sites de Sully-sur-Loire et de Joué-lès-Tours avec la mesure à proximité immédiate d'un analyseur. Les résultats pour ces sites sont donc à relativiser.

La composition chimique globale des particules en suspension PM₁₀ a été reconstruite afin d'illustrer les grandes sources des particules en suspension mesurées dans le cadre de cette étude et touchant la région Centre-Val de Loire.

Pour cela la formule suivante, issue du programme CARA (CARActérisation chimique des particules) du LCSQA a été appliquée :

$$[PM_{10}] = [OM] + [EC] + [nssSO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [NH_4^+] + [Sels\ marins] + [Ps\ minérales]$$

- Matière organique : $[OM] = 1,6 * [OC]$
- Sels marins : $2,54 * [Na^+]$
- Poussières minérales : $5,6 * ([Ca^{2+}] - \frac{[Na^+]}{26})$
- Sulfate non marin : $[nssSO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0,252 * [Na^+]$

La figure 21 représente la concentration reconstituée des PM₁₀ (en rouge), i.e. la somme des concentrations des composés chimiques analysés suivant la formule ci-dessus, et la concentration mesurée (en bleu) des PM₁₀ issue des stations de mesures de Lig'Air.

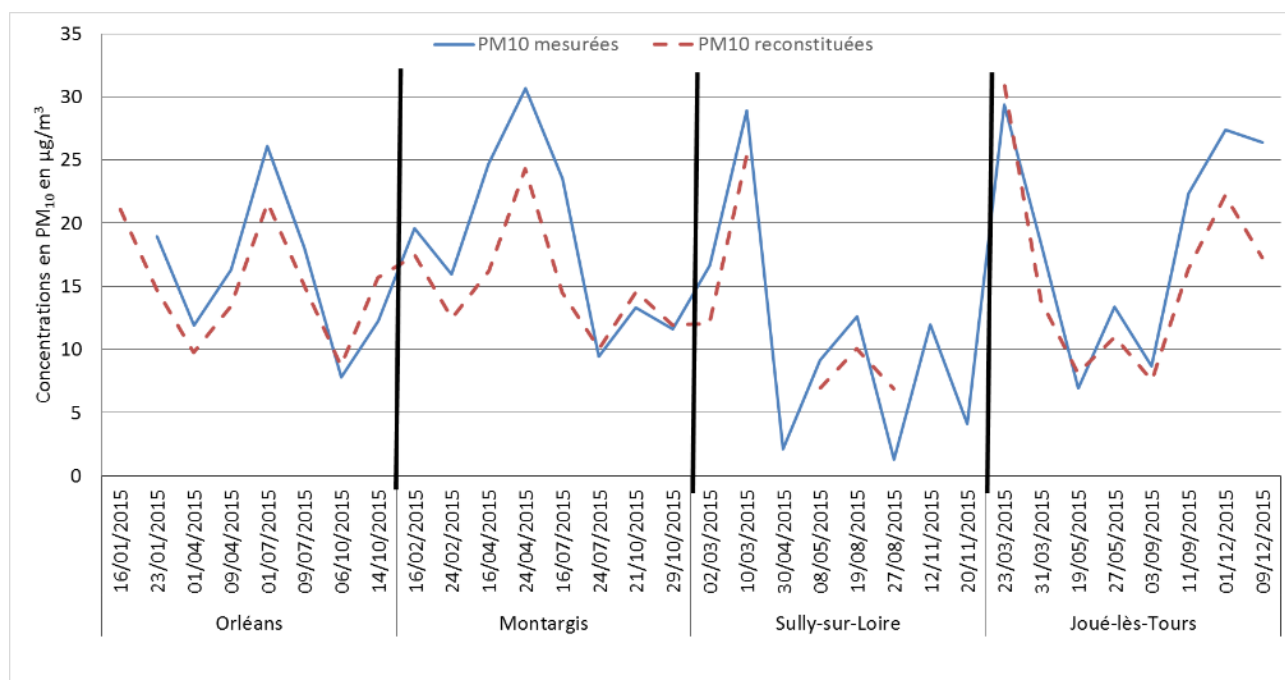


Figure 21 : Comparaison mesures PM₁₀ reconstituées et mesures PM₁₀ par analyseur.

L'écart entre les données mesurées et les données reconstituées correspond à la masse « non déterminée ».

D'une manière globale, le faible écart entre ces deux courbes indique la présence d'une faible part non-déterminée au sein de la composition chimique. Ainsi, les éléments chimiques mesurés représentent donc la fraction majoritaire des PM_{10} . De plus, la corrélation entre les courbes confirme la bonne qualité des prélèvements et des analyses.

Des éléments de validation des données de caractérisation chimique sont disponibles en annexe 1 (balance ionique, traceur des sels de mer,...).

La figure 22 représente, sur des diagrammes secteurs, la composition chimique des PM_{10} pour les différents sites en moyenne sur l'année 2015. Elle reprend l'équation précédente en prenant en compte dans la fraction non déterminée « nd ».

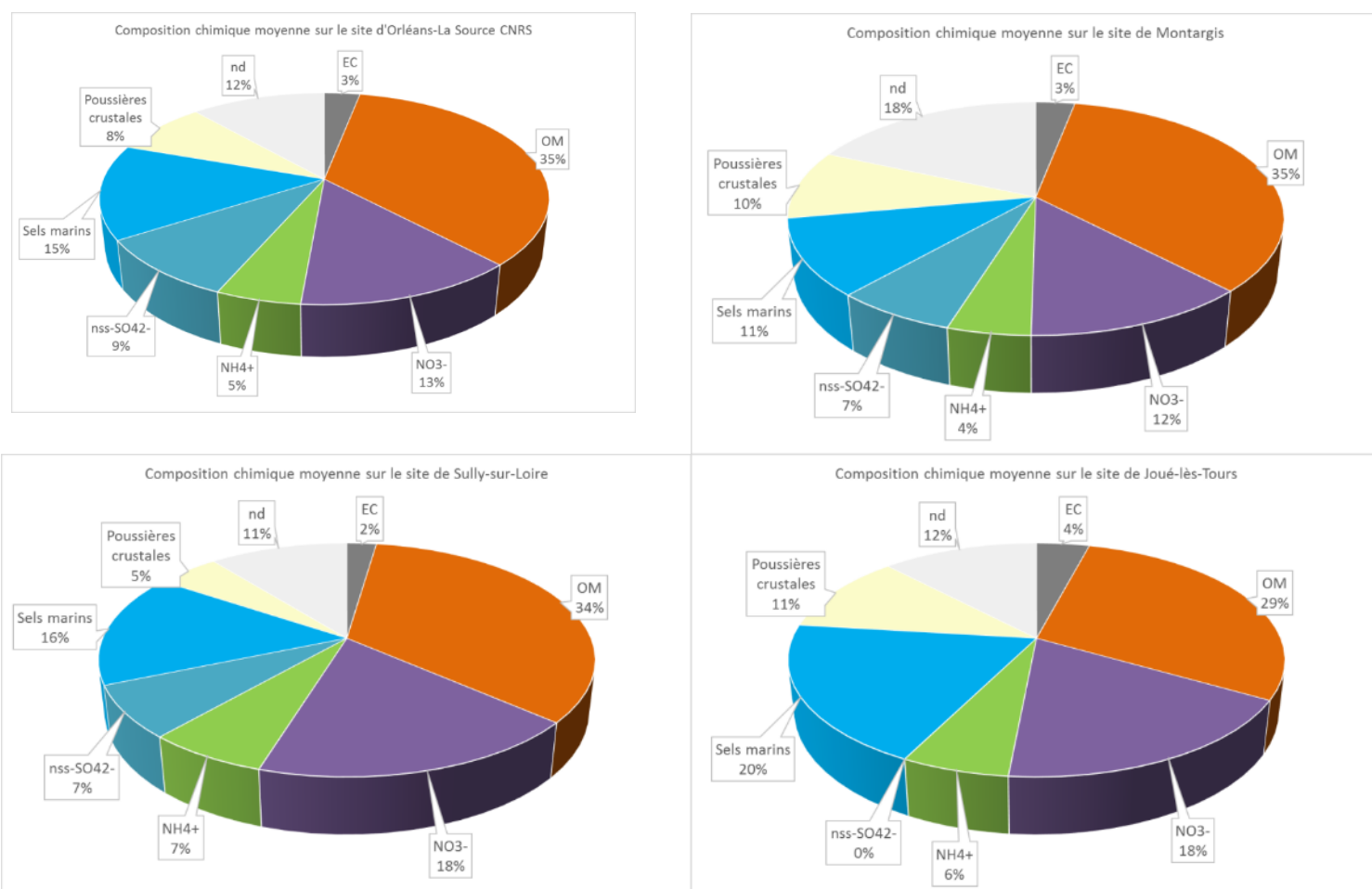


Figure 22 : Contribution (en pourcentage) au PM_{10} des principales espèces chimiques et des sources naturelles

Les compositions chimiques des particules en suspension sont similaires entre les quatre sites. Globalement, la matière organique (OM) représente un tiers des PM_{10} . Les espèces ioniques inorganiques (NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ et NH_4^+) représentent près de 25% de la composition chimique des particules PM_{10} .

L'étude de la composition chimique saisonnière a été étudiée en moyennant l'ensemble des données issues des différents sites selon les saisons. Les compositions chimiques saisonnières des PM ont été ramenées en pourcentage comme le montre la figure 23. La part indéterminée n'est pas représentée dans ce graphe afin de mettre en évidence la contribution de chacune des espèces chimiques identifiées selon les saisons.

On constate sur la figure 23 que les ions nitrates, sont majoritaires en hiver et au printemps représentant près de 20% de la composition chimique des particules. Contrairement en été au cours duquel ils

constituent une part faible des particules avec moins de 10%. Diverses études ont montré que le nitrate est souvent associé aux épisodes printaniers de pollution aux particules dues essentiellement aux activités agricoles intenses (épandages) se produisant à cette période.

La contribution du carbone élémentaire est maximale en hiver.

Les sources de matière organique étant extrêmement variées (A.1.1), ce composé se trouve majoritairement sur les 4 saisons.

La contribution des sels marins dans la composition chimique des particules est faible et présentent une relative homogénéité selon saisons.

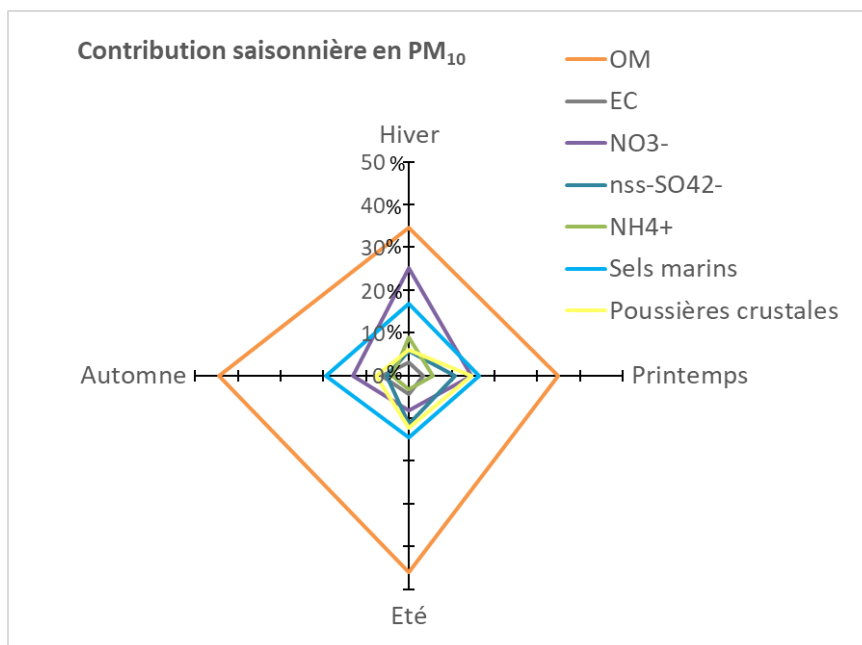


Figure 23 : Contribution saisonnière des principales espèces chimiques (sans la part non déterminée) et des sources naturelles aux PM₁₀

En résumé, les particules en suspension PM₁₀ étudiées dans le cadre de cette étude sont composées en moyenne :

- D'un tiers de matière organique,
- D'un quart d'espèces ioniques inorganiques,
- De 15% de sels marins,
- De 10 % de poussières crustales,
- De 4 % de carbone suie,
- Et le reste (un peu plus de 10 %) de non déterminé.

Il est établi que la composition chimique moyenne des particules en suspension impactant la région Centre-Val de Loire varie selon les saisons et donc en fonction des diverses sources émettrices prépondérantes situées plus ou moins éloignées des sites de mesures (présence de sources résidentielles dues à l'utilisation du chauffage en hiver, de sources agricoles dues à l'utilisation massive d'engrais lors des périodes d'épandage, ...). La diversité des composés chimiques montre que la composition chimique globale des particules correspond à une mixité de composés provenant à la fois de sources proches et de sources lointaines (présences de sels marins par exemple). Ainsi, pour compléter nos observations précédentes, deux exemples sont présentés dans la suite du rapport. Ces deux exemples permettent de montrer l'importance de l'origine des masses d'air sur les concentrations et la composition chimique des particules.

E.1.1. Influence de l'origine des masses d'air

Deux exemples de composition chimique sont présentés afin d'illustrer la grande variabilité de la composition des particules.

Le premier cas correspond au prélèvement effectué à **Joué-lès-Tours le 31/03/2015**.

Les concentrations en particules en suspension pour cette journée sont faibles ($18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et la composition chimique associée indique clairement que les sels marins représentent une part importante de la composition chimique des particules avec près de 50% (figure 24).

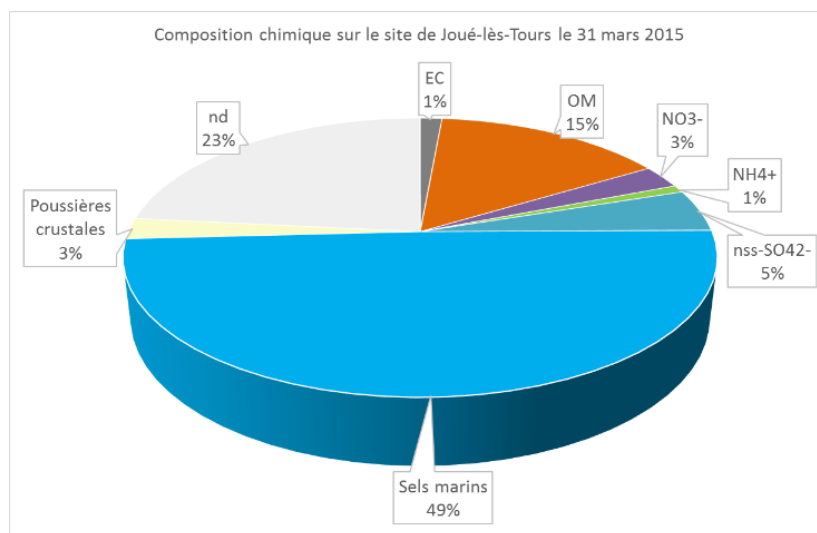


Figure 24 : Composition chimique du filtre de Joué-lès-Tours le 31/03/2015.

La présence importante des sels marins dans la composition chimique des particules s'explique en grande partie par les conditions météorologiques rencontrées au cours de ce prélèvement. En effet, la rétrotrajectoire des masses d'air associée à cette journée illustrée sur la figure 25 montre clairement que la masse d'air est orientée à l'Ouest en provenance de l'Océane Atlantique. Cette situation est extrêmement favorable à la présence de sels marins et montre l'influence des sources marines dans la composition chimique des particules qui peuvent affecter la région Centre-Val de Loire.

20150331 : Retrotrajectoires pour le 20150331

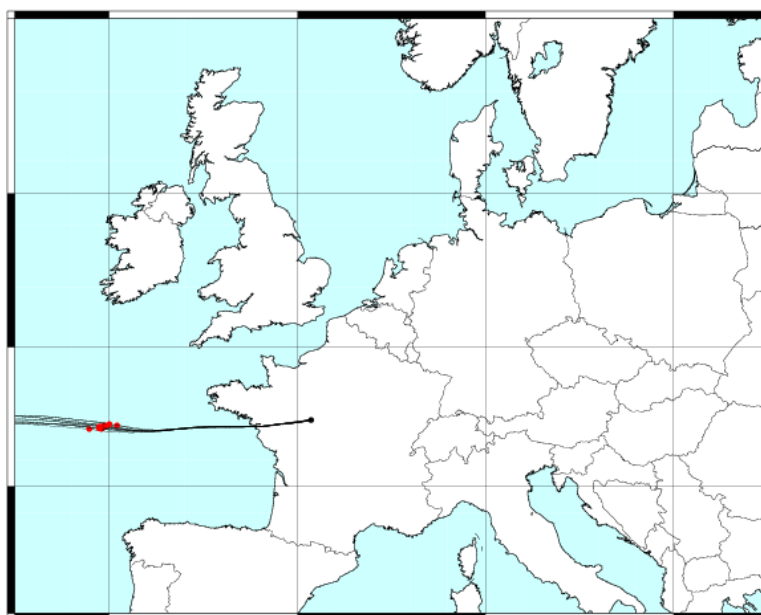


Figure 25 : Rétrotrajectoire des masses d'air sur Tours le 31/03/2015 (Source : Esmeralda Web)

Le second exemple concerne la journée du **24 avril 2015 sur le site de Montargis**. La composition chimique des particules est très marquée par la présence de nitrate et de matière organique. Ces 2 éléments constituent environ à eux seuls près de 50% de la composition chimique des particules mesurées sur cette journée (figure 26).

Au mois d'avril, les émissions de particules liées au chauffage restent importantes ce qui explique une présence importante de matière organique. Parallèlement, l'activité agricole est très intense à cette période de l'année liée aux épandages avec l'utilisation massive d'engrais expliquant une part importante de nitrate.

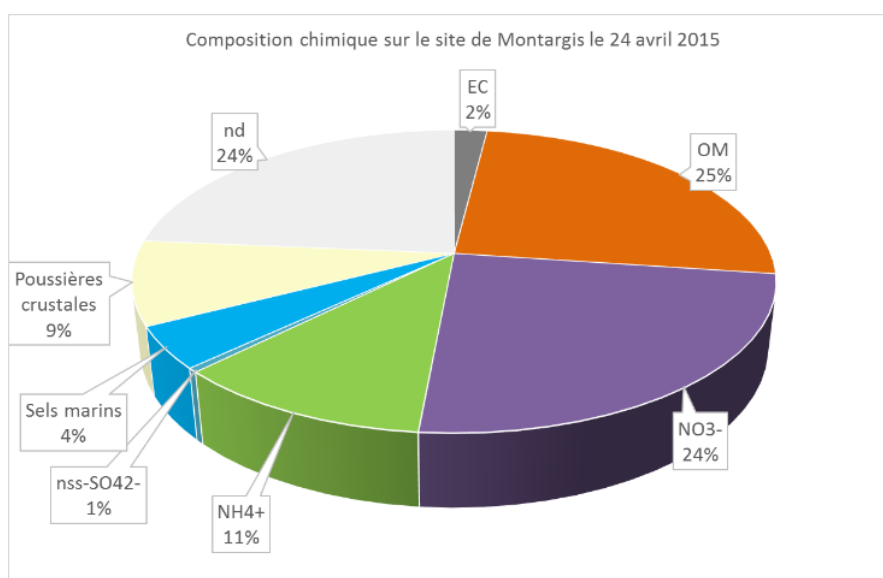


Figure 26 : Composition chimique du filtre de Montargis le 24/04/2015.

Comme précédemment, l'origine des masses d'air est importante à étudier. En effet, dans cet exemple, l'origine des masses d'air est principalement continentale (orientée à Est-Nord-Est) comme le montre la figure 27. Cette orientation des masses d'air explique la faible contribution des sels marins dans la composition chimique des particules contrairement à l'exemple précédent.

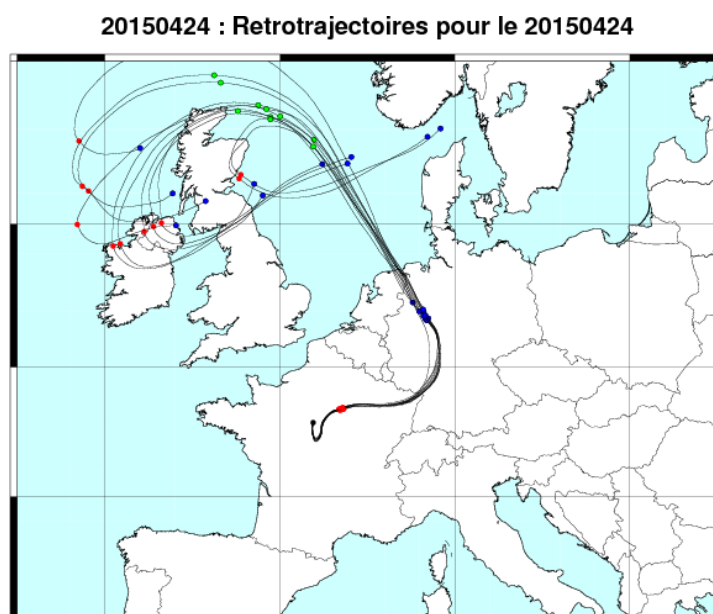


Figure 27 : Rétrotrajectoire des masses d'air sur Montargis le 24/04/2015 (Source : Esmeralda Web)

E.2. Les dioxines et furanes

Au cours du précédent chapitre, il a été mis en évidence que la matière organique joue un rôle prépondérant dans la composition chimique des particules affectant la région Centre-Val de Loire. La matière organique est constituée de nombreuses molécules de natures chimiques diverses en particulier par les dioxines et furanes.

Pour la première fois en région Centre-Val de Loire, Lig'Air a étudié ces polluants dans l'air ambiant au cours de l'année 2015. Les sites étudiés et les périodes de mesure sont décrits dans les chapitres C et D.

E.2.1. Résultats

Lors de cette campagne régionale, un blanc de terrain (filtre ayant subi les mêmes contraintes que les prélèvements normaux : transport, installation dans le préleveur, puis remballage) a été réalisé. Les résultats (annexe 2) montrent sur le blanc de terrain une faible quantité de dioxines et furanes. Suite aux recommandations nationales sur le traitement des mesures de dioxines et furanes [2], les blancs ne sont pas soustraits des résultats d'analyse.

Les mesures des filtres de printemps réalisés sur le site de Montargis, anormalement vierges, ont été invalidées.

Les moyennes annuelles par site des analyses sont regroupées dans le tableau 8. Le détail des résultats d'analyses site par site et prélèvement par prélèvement sont mis en annexe 2.

Plusieurs constatations sont valables pour l'ensemble des sites :

- l'ensemble des congénères recherchés ont été observés sur les 4 points de prélèvement, y compris la dioxine Seveso. Cette dernière, présentant l'indice de toxicité le plus important, a cependant été quantifiée à des concentrations très faibles et uniquement à l'automne et en hiver.
- la dioxine majoritaire est l'OCDD sur les 4 sites,
- la furane majoritaire est l'OCDF sur les 4 sites.

Ces observations sur les moyennes annuelles laissent à supposer une certaine homogénéité entre les différents sites. Malgré les différences géographiques, les concentrations dans l'air ambiant en dioxines et furanes en moyenne sur l'année 2015, semblent du même ordre de grandeur sur la région.

Congénères	Orléans – La Source (fg/m ³)	Montargis (fg/m ³)	Sully-sur-Loire (fg/m ³)	Joué-lès-Tours (fg/m ³)
2,3,7,8 TCDD *	0,3	0,1	0,3	0,3
1,2,3,7,8 PeCDD	2,4	1,7	3,5	4,4
1,2,3,4,7,8 HxCDD	3,0	2,6	3,1	6,6
1,2,3,6,7,8 HxCDD	10,3	6,8	7,4	21,7
1,2,3,7,8,9 HxCDD	8,7	5,5	8,3	17,6
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	92,5	82,1	66,4	231,0
OCDD	180,0	175,7	118,0	299,0
2,3,7,8 TCDF	2,6	0,9	1,5	1,6
1,2,3,7,8 PeCDF	2,8	1,2	1,6	1,5
2,3,4,7,8 PeCDF	5,4	3,3	3,1	4,2
1,2,3,4,7,8 HxCDF	5,4	4,3	4,2	4,1
1,2,3,6,7,8 HxCDF	5,3	4,4	3,7	4,0
2,3,4,6,7,8 HxCDF	8,2	6,5	6,0	6,0
1,2,3,7,8,9 HxCDF	3,2	2,1	3,2	1,8
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	23,8	25,5	19,0	19,4
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	3,9	3,6	3,4	3,0
OCDF	27,9	211,7	24,8	24,1

* :Dioxine Seveso

Tableau 8 : Résultats moyens des prélèvements en fg/m³

Les cumuls de concentrations varient de 0,3 à 0,6 pg/m³. En comparaison au tableau 3 des concentrations typiques observées dans l'air ambiant, les niveaux mesurés en région Centre-Val de Loire correspondent à des sites ruraux éloignés de toute source. Ils sont également très en-dessous de la valeur de référence donnée par Air Rhône-Alpes (100 pg/m³ sur une semaine).

Le tableau 9 regroupe les concentrations moyennes en particules PM₁₀ sur les mêmes sites (ou sur le site mesurant les PM₁₀ le plus proche) et la concentration totale moyenne par site en dioxines et furanes.

Unité : ng/m ³	Orléans-La Source	Montargis	Sully-sur-Loire	Joué-lès-Tours
PM₁₀	16 371	14 874	19 475	16 025
Dioxines et furanes	0,00038	0,00054	0,00026	0,00065

Tableau 9 : Concentrations moyennes en PM₁₀ et en dioxines et furanes dans les PM₁₀ en 2015

Les dioxines et furanes ne représentent qu'une infime partie de la matière organique contenue dans les particules (PM₁₀). Elles correspondent à 0,00001 % de la composition des particules en suspension dans l'air.

Même si cette part des particules faible, elle représente un risque pour la santé comme décrit dans la partie A.2.1. Ce risque est mis en évidence via le calcul des indices équivalent toxiques dans la partie suivante.

E.2.2. Indice équivalent toxique

L'indice équivalent toxique (I-TEQ, international toxic equivalent quantity), tel que défini dans le chapitre A-2-2 a été calculé pour chaque prélèvement. Les résultats, regroupés dans le tableau 10, sont exprimés en fg.I-TEQ.m³.

La figure 28 représente l'indice équivalent toxique en fg.I-TEQ.m³ pour chacune des mesures de filtres effectuées en fonction du site surveillé.

Unité : fg.I-TEQ.m ⁻³	Orléans - La Source		Montargis		Sully-sur-Loire		Joué-lès-Tours	
Hiver	Semaine 3	Semaine 4	Semaine 8	Semaine 9	Semaine 10	Semaine 11	Semaine 12	Semaine 13
	27,0	16,5	10,7	14,2	16,1	19,9	8,5	2,7
Printemps	Semaine 14	Semaine 15	Semaine 16	Semaine 17	Semaine 18	Semaine 19	Semaine 21	Semaine 22
	4,6	4,9	Invalidé	Invalidé	0,2	0,1	3,6	1,0
Été	Semaine 27	Semaine 28	Semaine 29	Semaine 30	Semaine 34	Semaine 35	Semaine 36	Semaine 37
	0,2	0,3	0,3	0,9	0,7	0,6	4,0	1,7
Automne	Semaine 41	Semaine 42	Semaine 43	Semaine 45	Semaine 46	Semaine 47	Semaine 49	Semaine 50
	8,3	7,8	5,0	8,3	4,0	9,2	52,6	28,2

Tableau 10 : I-TEQ (fg I-TEQ/m³) mesurés sur chaque site et sur chaque prélèvement en 2015

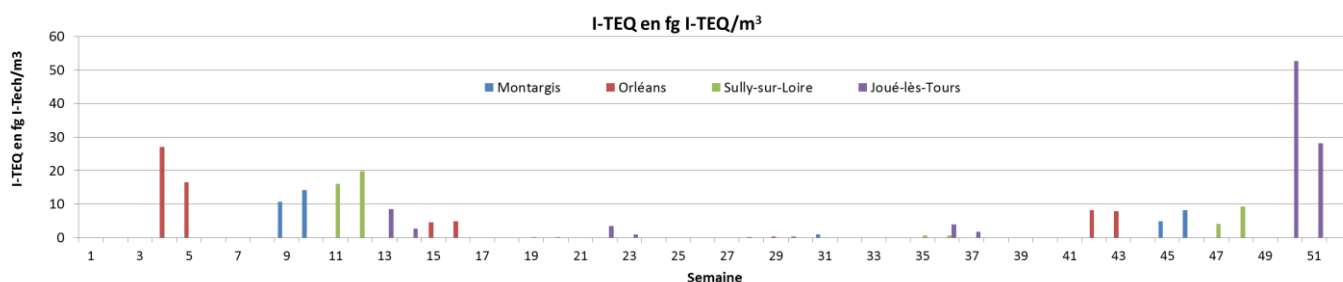


Figure 28 : Indices équivalents toxiques sur les 4 sites en fonction du numéro de semaine (2015)

De fortes variations du I-TEQ sont observées en fonction des saisons (figure 28).

En effet, les indices les plus élevés apparaissent principalement au cours des saisons hivernale (semaines 3 à 13) et automnale (semaines 41 à 51). L'indice le plus élevé d'une valeur de 52,7 fg.I-TEQ.m³ a été

enregistré au cours du mois de décembre 2015 sur le site de Joué-lès-Tours dû probablement au chauffage résidentiel. Les I-TEQ les plus faibles apparaissent au cours des saisons les plus chaudes (au printemps et en été). Ces variations s'expliquent par une augmentation des émissions de dioxines et furanes principalement dues au chauffage (secteur résidentiel) en hiver favorisées par des conditions météorologiques facilitant la condensation en phase particulaire.

D'une manière générale, ces premiers résultats montrent clairement que les concentrations restent faibles sur les quatre sites de prélèvement. Les valeurs d'I-TEQ mesurées sont très inférieures à la valeur limite à l'émission (0,1 ng I-TEQ/m³) et comparables à celles observées sur d'autres sites en France (cf. tableau 4).

E.2.3. Les signatures chimiques

Les signatures chimiques correspondent aux principales dioxines et/ou furanes majoritairement observées sur le site en question. Si la signature est constante d'un prélèvement à l'autre, on peut estimer que le site est sous l'influence d'une source identique.

Les signatures chimiques pour les 4 sites sont représentées sur les figures 29 à 32.

Même si les concentrations observées sont parfois très différentes d'un site à l'autre et/ou d'une période à l'autre, seules 2 dioxines et 2 furanes caractérisent l'ensemble des sites surveillés :

- 1,2,3,4,6,7,8 HPCDD,
- OCDD,
- 1,2,3,4,6,7,8 HPCDF,
- OCDF.

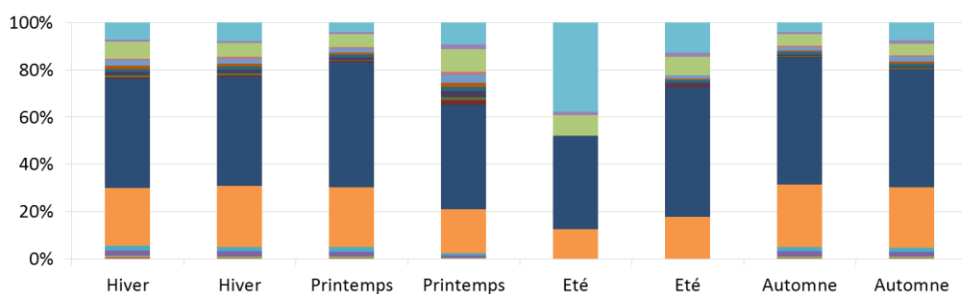


Figure 29 : Signatures chimiques du site d'Orléans-La Source

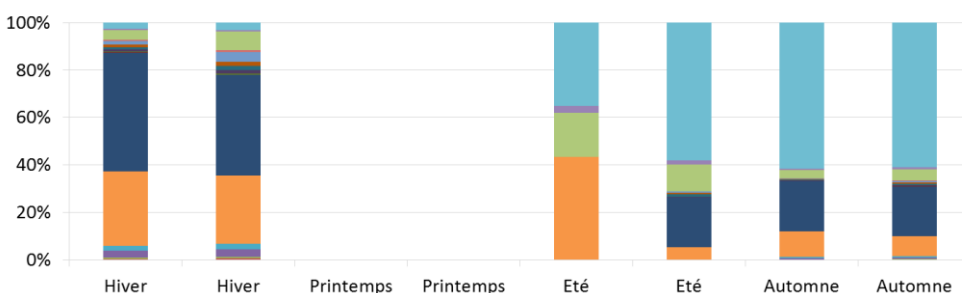


Figure 30 : Signatures chimiques du site de Montargis

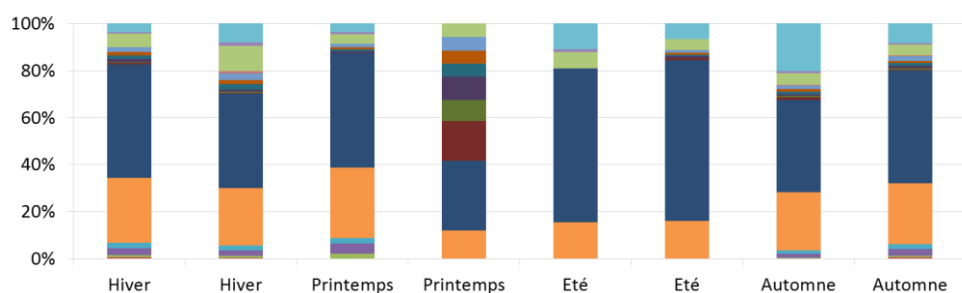


Figure 31 : Signatures chimiques du site de Sully-sur-Loire

- 2,3,7,8 TCDD
- 1,2,3,7,8 PeCDD
- 1,2,3,4,7,8 HxCDD
- 1,2,3,6,7,8 HxCDD
- 1,2,3,7,8,9 HxCDD
- 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD
- OCDD
- 2,3,7,8 TCDF
- 1,2,3,7,8 PeCDF
- 2,3,4,7,8 PeCDF
- 1,2,3,4,7,8 HxCDF
- 1,2,3,6,7,8 HxCDF
- 2,3,4,6,7,8 HxCDF
- 1,2,3,7,8,9 HxCDF
- 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF
- 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF
- OCDF

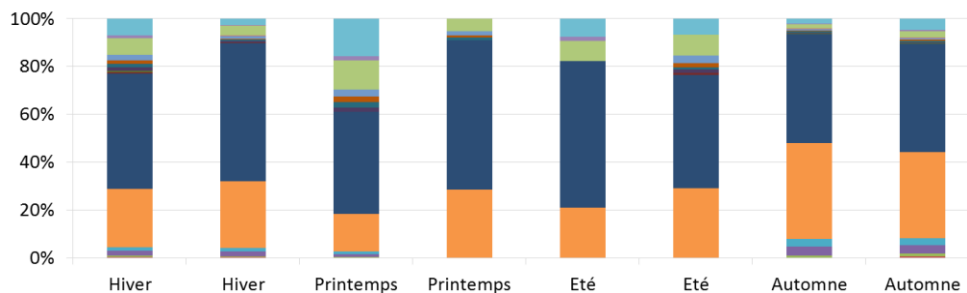


Figure 32 : Signatures chimiques du site de Joué-lès-Tours

On constate également que lorsque les niveaux sont très proches des limites de quantification, les signatures ont un profil un peu différent. C'est le cas par exemple pour la mesure en été à Montargis ou au printemps à Sully-sur-Loire.

F. Conclusion

Lig'Air a conduit, au cours de l'année 2015, une première campagne d'évaluation spécifique aux particules en suspension PM_{10} à l'échelle de la région Centre-Val de Loire. Les principaux objectifs de cette étude étaient :

- d'améliorer la connaissance sur le comportement des particules,
- d'approcher au mieux la composition chimique des particules,
- d'évaluer l'impact géographique des particules sur la région,
- de faire un zoom sur les dioxines et furanes qui composent ces particules.

Cette campagne a été réalisée sur 4 sites de mesures : Orléans-La Source, Montargis, Sully-sur-Loire et Joué-lès-Tours représentatifs des Zones Administratives de Surveillance.

Les résultats obtenus montrent que les particules en suspension influençant les 4 sites semblent posséder les mêmes caractéristiques physico-chimiques et semblent de manière générale provenir des mêmes sources d'émissions. Par conséquent, il apparaît que l'ensemble du territoire de la région Centre-Val de Loire est généralement impacté par des particules en suspension présentant les mêmes caractéristiques chimiques. Toutefois, cette observation n'est pas recevable lors de situations de pollutions épisodiques de courtes durée pouvant impacter une partie ou la totalité de la région ou lors d'événements accidentels n'impactant qu'une zone bien distincte.

La composition chimique moyenne annuelle des particules en suspension PM_{10} (figure 33) est caractérisée principalement par la présence :

- D'un tiers de matière organique,
- D'un quart d'espèces ioniques inorganiques,
- De 15% de sels marins,
- De 10 % de poussières crustales,
- De 4 % de carbone suie,
- Et le reste (un peu plus de 10 %) de non déterminé.

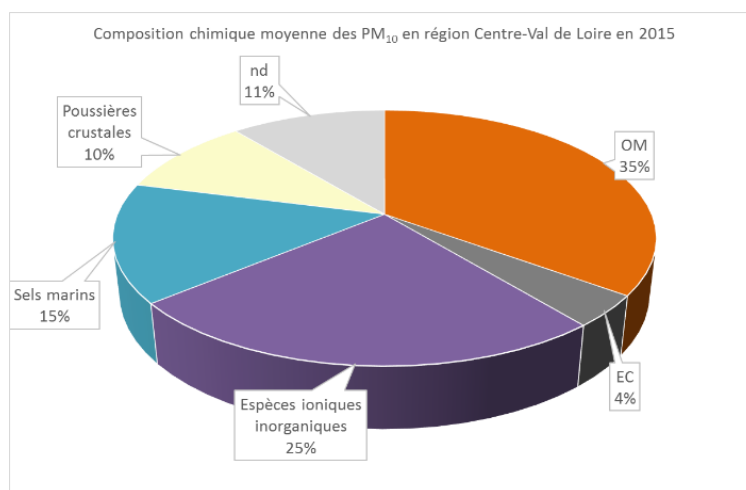


Figure 33 : Composition chimique moyenne des particules PM_{10} en région Centre-Val de Loire en 2015

Des variations saisonnières ont été observées au cours de cette campagne, en particulier pour les matières carbonées et le nitrate.

En hiver, la matière carbonée contribue fortement à la composition chimique des particules essentiellement dû à l'utilisation importante du chauffage. Les variations des concentrations du lévoglucosan, traceur de la combustion de la biomasse, confirme l'influence de cette source dans la constitution des particules en période hivernale.

Au printemps, le nitrate participe fortement à la composition chimique des particules dues essentiellement aux activités agricoles importantes avec des épandages massifs d'engrais.

Enfin, les sels marins participent également dans une moindre proportion à la composition chimique globale des particules notamment lorsque les masses d'air proviennent de l'océan atlantique ou de la mer du nord.

Cette étude préliminaire a permis d'étudier plus en détail une partie des particules que sont les dioxines et furanes sur ces 4 mêmes sites urbains. Sur l'ensemble des sites, en 2015, les 17 congénères recherchés ont été observés y compris la dioxine Seveso. Cette dernière, présentant l'indice de toxicité le plus important, a cependant été quantifiée à des concentrations très faibles et uniquement à l'automne et en hiver.

Les concentrations en dioxines et furanes sont les plus importantes à l'automne et en hiver. Les minimas sont associés aux périodes plus chaudes.

Les niveaux obtenus sont faibles en moyenne sur l'année et ne sont pas sous l'influence d'une source émettrice spécifique. Les cumuls des concentrations sont inférieurs à 1 pg/m³.

Or les concentrations en particules sur ces mêmes périodes sont en moyenne de 16 µg/m³. Les dioxines et furanes particuliers ne représentent donc que 0,00001% de la masse des particules en suspension (PM₁₀). La contribution des dioxines et furanes sur la composition chimique globale des particules en suspension est donc négligeable.

Cette part est très faible mais la toxicité de ces polluants justifie une poursuite de leur évaluation et de leur surveillance dans l'atmosphère.

Ces sites ayant été sélectionnés pour leurs émissions importantes en dioxine et furanes, nous pouvons estimer que les niveaux en dioxines et furanes sont faibles sur l'ensemble du territoire de la région Centre-Val de Loire. Par conséquent, le risque d'exposition de la population à de fortes concentrations en dioxines et furanes reste très faible sur la région Centre-Val de Loire pour l'année 2015.

G. Table des illustrations

G.1. Tableaux

Tableau 1 : Valeurs réglementaires en particules en suspension	5
Tableau 2 : Facteurs internationaux d'équivalent toxique pour les 17 congénères toxiques	8
Tableau 3 : Concentrations typiques de dioxines et furanes dans l'air ambiant	9
Tableau 4 : Gamme de valeurs en dioxines et furanes mesurés dans l'air ambiant en France	9
Tableau 5 : Périodes de prélèvements des dioxines et furanes en 2015 sur les 4 sites surveillés	13
Tableau 6 : Périodes de prélèvements des particules en suspension en 2015 sur les 4 sites surveillés	13
Tableau 7 : Concentrations moyennes des espèces chimiques mesurées sur les 4 sites urbains en 2015 en ng/m ³	15
Tableau 8 : Résultats moyens des prélèvements en fg/m ³	25
Tableau 9 : concentrations moyennes en PM ₁₀ et en dioxines et furanes dans les PM ₁₀ en 2015	26
Tableau 10 : I-TEQ (fg I-TEQ/m ³) mesurés sur chaque site et sur chaque prélèvement en 2015	26

G.2. Figures

Figure 1 : Représentation des molécules PCDD (à gauche) et PCDF (à droite)	6
Figure 2 : Emissions atmosphériques par secteur en France de dioxines et furanes (Source : CITEPA)	7
Figure 3 : Evolution des concentrations en dioxines et furanes le long de la chaîne alimentaire	7
Figure 4 : Représentation du congénère le plus toxique : 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (TCDD)	8
Figure 5 : calcul de l'I-TEQ.	8
Figure 6 : Emissions communales 2010 en PCDD-F (avec industries GERE 2011)	10
Figure 7 : Site de mesure de Joué-lès-Tours	11
Figure 8 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité	11
Figure 9 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité	11
Figure 10 : Site de mesure d'Orléans-La Source	11
Figure 11 : Site de mesure de Montargis	12
Figure 12 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité	12
Figure 13 : Site de mesure de Sully-sur-Loire	12
Figure 14 : Répartition des émissions de PCDD-F en kg en fonction des secteurs d'activité	12
Figure 15 : Moyennes journalières en PM ₁₀ mesurées sur les stations fixes pour les journées de prélèvements de caractérisation chimique.	14
Figure 16 : Evolution des concentrations en matière carbonée (EC et OC) en ng/m ³ en 2015	16
Figure 17 : Evolution des concentrations en espèces ioniques	17
Figure 18 : Evolution des concentrations en monosaccharides anhydrides (ng/m ³)	18
Figure 19 : Concentrations moyennes en lévoglucosan, mannosan et galactosan en ng/m ³	18
Figure 20 : Concentrations moyennes en polyols, sucre et MSA en ng/m ³	19
Figure 21 : Comparaison mesures PM ₁₀ reconstituées et mesures PM ₁₀ par analyseur.	20
Figure 22 : Contribution (en pourcentage) au PM ₁₀ des principales espèces chimiques et des sources naturelles	21
Figure 23 : Contribution saisonnière des principales espèces chimiques (sans la part non déterminée) et des sources naturelles aux PM ₁₀	22
Figure 24 : Composition chimique du filtre de Joué-lès-Tours le 31/03/2015	23
Figure 25 : Rétrotrajectoire des masses d'air sur Tours le 31/03/2015 (Source : Esmeralda Web)	23
Figure 26 : Composition chimique du filtre de Montargis le 24/04/2015.	24
Figure 27 : Rétrotrajectoire des masses d'air sur Montargis le 24/04/2015 (Source : Esmeralda Web)	24
Figure 28 : Indices équivalents toxiques sur les 4 sites en fonction du numéro de semaine (2015)	26
Figure 29 : Signatures chimiques du site d'Orléans-La Source	27
Figure 30 : Signatures chimiques du site de Montargis	27
Figure 31 : Signatures chimiques du site de Sully-sur-Loire	27
Figure 32 : Signatures chimiques du site de Joué-lès-Tours	28
Figure 33 : Composition chimique moyenne des particules PM ₁₀ en région Centre-Val de Loire en 2015	29
Figure 34 : Balance ionique	33
Figure 35 : Rapport de concentrations entre Na ⁺ et Mg ²⁺	33
Figure 36 : corrélation entre les nitrates et les sulfates	34
Figure 37 : Fermeture chimique	34

H. Bibliographie

- [1] CITEPA, Rapport national d'inventaire-Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues-FORMAT SECTEN-Avril 2015.
- [2] Recommandations pour la mise en place d'un suivi environnemental des retombées atmosphériques autour des UIOM – Issues de l'Etude comparative de la complémentarité et des limites de différentes méthodes de surveillance des retombées atmosphériques des UIOM – INERIS – Convention ADEME N° 0506C0048.
- [3] Etude de l'impact sur l'environnement de l'UIOM de l'agglomération de Rochefort – Mesures des dioxines et furanes dans le lait de vache, dans les retombées atmosphériques et dans l'air. Réf : DE 04-137 phase2 – Février 2005 – Atmo Poitou Charentes
- [4] Caractérisation de l'impact environnemental de l'Usine d'indinération des Ordures Ménagères d'Angoulême et de la Cimenterie Lafarge sur La Couronne – Mai 2006 – Atmo Poitou Charentes
- [5] Campagne de mesure des dioxines dans l'air ambiant francilien – Septembre 2005 - Airparif
- [6] Environnement de l'unité de valorisation énergétique des déchets (UVED) de Lunel-Viel - Bilan 2009 – Air Languedoc-Roussillon
- [7] Programme de surveillance des dioxines/furanes et métaux lourds dans les retombées atmosphériques et l'air ambiant - Résultats 2006-2007 sur les départements du Rhône et de l'Isère – Janvier 2009 – Air Rhône-Alpes.
- [8] Programme de surveillance des Dioxines, Furanes & Métaux lourds - Inventaire des émissions & synthèse des mesures – 2012 – Air Rhône-Alpes
- [9] Plan de surveillance des retombées atmosphériques – Réf : ETD/2013/07 - Limair
- [10] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5} – Caractérisation chimique des particules – Bilan des campagnes de janvier 2008 à janvier 2009 – Juin 2009 - LCSQA

Annexes :

Annexe 1 : validation des données de caractérisation chimique des PM₁₀

- La balance ionique :

Loin des sources d'émissions, les particules sont globalement en équilibre électrique, les bilans de leurs charges électriques doivent donc être équivalents. La figure 34 présente la balance ionique des PM₁₀ de l'année 2015, pour tous les anions et cations analysés sur l'ensemble des sites surveillés. Une bonne corrélation et une pente proche de 1 sont généralement attendues.

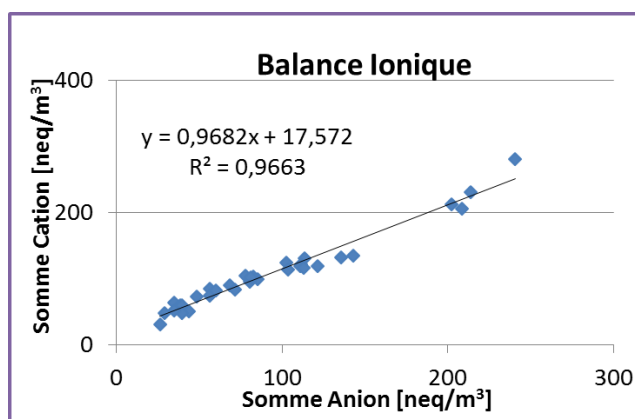


Figure 34 : Balance ionique

- Les traceurs des sels de mer :

Le chlore n'est pas forcément un bon traceur des sels de mer car il peut se volatiliser dans l'atmosphère ou sur le filtre. On utilise généralement Na⁺ comme traceur des sels de mer. Néanmoins, d'autres sources (e.g. combustions, poussières terrigènes) sont possibles pour ce composé. Une bonne corrélation avec Mg²⁺ (lui aussi présent dans les sels de mer) et un rapport de concentrations entre ces deux espèces proche de celui de l'eau de mer (~0,23 pour rapport des équivalents) permet d'utiliser le sodium comme traceur des sels de mer. La figure 35 illustre le rapport Na⁺ sur Mg²⁺ au cours de la campagne.

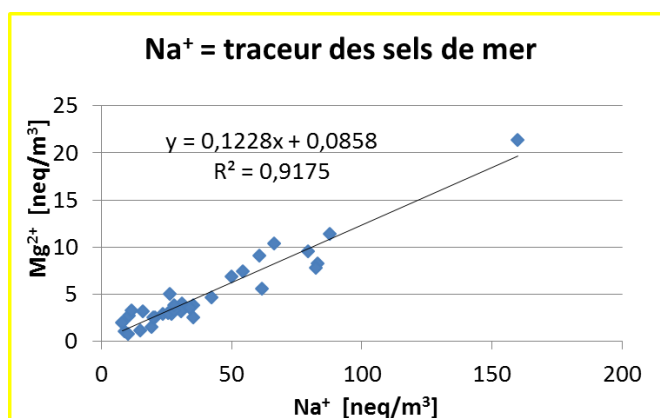


Figure 35 : Rapport de concentrations entre Na⁺ et Mg²⁺

- Neutralisation de l'ammonium :

Dans l'atmosphère, l'ammonium est très majoritairement associé au nitrate et au sulfate (non marin). Il s'agit dans cette étape de validation de corrélérer les nitrates et les sulfates non marins. Une pente proche de 1 est recherchée dans la figure 36.

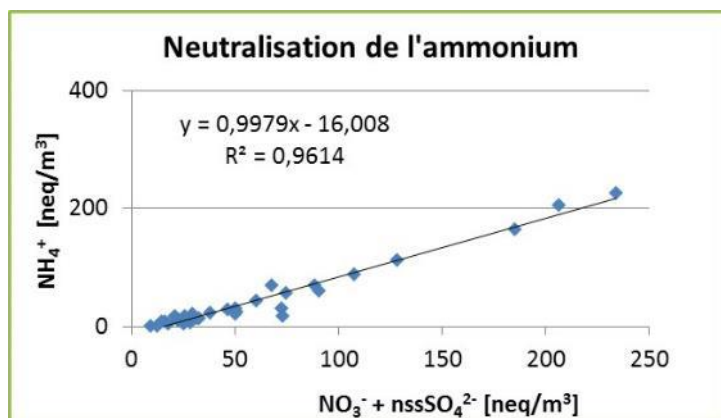


Figure 36 : Corrélation entre les nitrates et les sulfates

- La fermeture chimique :

Enfin la dernière étape est celle de la fermeture chimique, elle permet, en comparant les PM reconstituées (somme des composés principaux analysés avec conversion de l'OC en OM) avec les PM mesurées (TEOM FDMS) de valider une dernière fois les données si la pente et le coefficient de détermination sont proches de 1, comme ci-dessous.

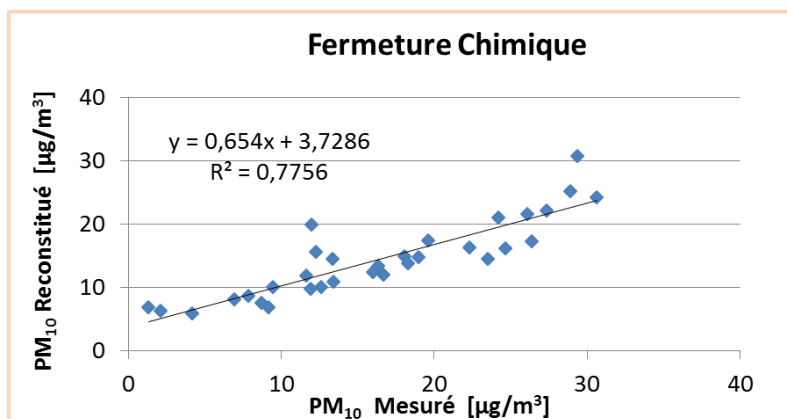


Figure 37 : Fermeture chimique

Annexe 2 : analyses dioxines et furanes

Données brutes en pg/échantillon sur le blanc de terrain	
Congénères	Blanc de terrain
2,3,7,8 TCDD	<0,3
1,2,3,7,8 PeCDD	<0,7
1,2,3,4,7,8 HxCDD	<0,4
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,8
1,2,3,7,8,9 HxCDD	<0,4
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	8,7
OCDD	16,0
Total Dioxines	25,4
2,3,7,8 TCDF	<0,3
1,2,3,7,8 PeCDF	<0,5
2,3,4,7,8 PeCDF	<0,5
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,6
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,3
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,6
1,2,3,7,8,9 HxCDF	<0,3
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	2,6
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,7
OCDF	4,4
Total Furannes	9,3

Données brutes en pg/échantillon sur le site de Montargis en 2015								
Congénère	Semaine 08	Semaine 09	Semaine 16	Semaine 17	Semaine 29	Semaine 30	Semaine 43	Semaine 45
2,3,7,8 TCDD	0	< LQ	<i>Mesure invalidée</i>	<i>Mesure invalidée</i>	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDD	12	13			< LQ	< LQ	3	5
1,2,3,4,7,8 HxCDD	15	20			< LQ	< LQ	7	10
1,2,3,6,7,8 HxCDD	68	72			4	1	25	31
1,2,3,7,8,9 HxCDD	53	53			2	2	25	27
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	768	668			41	32	454	432
OCDD	1223	986			< LQ	126	894	1038
Dioxines	2139	1811			46	161	1407	1544
2,3,7,8 TCDF	7	6			< LQ	1	3	6
1,2,3,7,8 PeCDF	9	9			< LQ	1	2	8
2,3,4,7,8 PeCDF	21	35			< LQ	2	6	17
1,2,3,4,7,8 HxCDF	23	40			< LQ	6	11	26
1,2,3,6,7,8 HxCDF	23	41			< LQ	4	10	27
2,3,4,6,7,8 HxCDF	41	94			3	5	15	33
1,2,3,7,8,9 HxCDF	12	20			< LQ	2	5	11
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	103	182			18	67	146	228
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	13	19			3	11	19	40
OCDF	61	71			33	349	2608	3049
Furannes	312	517			57	447	2825	3447

Données brutes en pg/échantillon sur le site de Orléans – La Source en 2015

Congénère	Semaine 03	Semaine 04	Semaine 14	Semaine 15	Semaine 27	Semaine 28	Semaine 41	Semaine 42
2,3,7,8 TCDD	3	< LQ	1	< LQ	< LQ	< LQ	1	2
1,2,3,7,8 PeCDD	32	15	5	2	< LQ	< LQ	9	8
1,2,3,4,7,8 HxCDD	35	21	6	3	< LQ	< LQ	12	11
1,2,3,6,7,8 HxCDD	115	68	22	7	< LQ	< LQ	52	36
1,2,3,7,8,9 HxCDD	96	55	20	7	< LQ	< LQ	42	34
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	1239	813	274	149	40	24	592	471
OCDD	2329	1439	571	349	128	75	1199	922
Dioxines	3850	2411	898	516	168	99	1907	1484
2,3,7,8 TCDF	28	27	4	16	< LQ	1	6	7
1,2,3,7,8 PeCDF	34	20	5	8	< LQ	< LQ	8	7
2,3,4,7,8 PeCDF	71	51	10	21	< LQ	1	14	15
1,2,3,4,7,8 HxCDF	71	41	14	14	< LQ	2	22	19
1,2,3,6,7,8 HxCDF	74	42	11	14	< LQ	1	19	18
2,3,4,6,7,8 HxCDF	106	61	18	27	< LQ	2	32	34
1,2,3,7,8,9 HxCDF	34	24	5	8	< LQ	< LQ	12	10
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	366	181	61	77	28	11	109	96
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	49	32	8	15	5	2	20	22
OCDF	61	71	1	1	33	349	2608	3049
Furannes	312	517	1	1	57	447	2825	3447

Données brutes en pg/échantillon sur le site de Sully-sur-Loire en 2015

Congénère	Semaine 10	Semaine 11	Semaine 18	Semaine 19	Semaine 34	Semaine 35	Semaine 46	Semaine 47
2,3,7,8 TCDD	2	1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
1,2,3,7,8 PeCDD	21	18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	13
1,2,3,4,7,8 HxCDD	25	29	1	< LQ	< LQ	< LQ	5	14
1,2,3,6,7,8 HxCDD	81	90	2	< LQ	1	2	20	52
1,2,3,7,8,9 HxCDD	62	78	1	< LQ	< LQ	< LQ	17	43
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	787	909	17	1	30	44	302	492
OCDD	1368	1488	27	2	126	186	474	914
Dioxines	2346	2612	48	3	158	233	818	1528
2,3,7,8 TCDF	16	13	< LQ	1	1	2	13	5
1,2,3,7,8 PeCDF	12	17	< LQ	1	1	< LQ	7	9
2,3,4,7,8 PeCDF	43	40	0	1	3	2	9	22
1,2,3,4,7,8 HxCDF	39	82	1	0	2	2	15	22
1,2,3,6,7,8 HxCDF	38	65	1	0	3	2	13	21
2,3,4,6,7,8 HxCDF	62	114	1	0	4	3	16	34
1,2,3,7,8,9 HxCDF	< LQ	32	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6	9
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	164	398	2	0	14	13	57	89
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	19	54	0	< LQ	2	< LQ	11	12
OCDF	102	298	2	< LQ	21	18	246	157
Furannes	497	1114	7	4	51	43	393	380

Données brutes en pg/échantillon sur le site de Joué-lès-Tours en 2015

Congénère	Semaine 12	Semaine 13	Semaine 21	Semaine 22	Semaine 36	Semaine 37	Semaine 49	Semaine 50
2,3,7,8 TCDD	0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1	3
1,2,3,7,8 PeCDD	7	2	2	< LQ	1	< LQ	71	44
1,2,3,4,7,8 HxCDD	11	5	3	< LQ	2	3	123	74
1,2,3,6,7,8 HxCDD	34	18	7	7	6	10	513	241
1,2,3,7,8,9 HxCDD	23	14	7	4	4	9	422	194
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	412	265	107	123	101	97	5357	2443
OCDD	819	547	294	268	292	157	6107	3055
Dioxines	1307	852	421	403	406	277	12595	6054
2,3,7,8 TCDF	8	1	6	< LQ	19	3	12	7
1,2,3,7,8 PeCDF	9	1	8	< LQ	7	2	15	10
2,3,4,7,8 PeCDF	26	4	11	< LQ	20	4	48	28
1,2,3,4,7,8 HxCDF	25	5	16	5	10	4	57	37
1,2,3,6,7,8 HxCDF	26	5	15	4	8	5	56	34
2,3,4,6,7,8 HxCDF	37	10	20	8	12	10	85	52
1,2,3,7,8,9 HxCDF	10	3	8	3	3	3	24	17
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	121	38	84	23	40	29	246	172
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	17	3	12	4	8	4	37	31
OCDF	120	25	107	31	36	23	268	324
Furannes	399	96	286	77	164	87	848	711