RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Liberté
Égalité
Fraternité

INERIS
maîtriser le risque pour un développement durable



MERCURE[1]

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant
Rédaction : MIGNE Virginie, CLAUDE Théo
Vérification : QUERON Jessica
Approbation : MORIN Anne

1. Physico-chimie[2, 3, 4]

Le mercure (n° CAS : 7439-97-6), Hg, est le seul métal liquide à température ordinaire. Cet élément se présente généralement sous forme d'un liquide blanc argenté, brillant et très dense. À température ambiante, une partie du mercure métallique s'évapore et forme des vapeurs de mercure. Les vapeurs de mercure sont incolores et sans odeur.

Le mercure métallique (Hg^0) est volatil à température ambiante en une certaine proportion. La toxicité du mercure métallique dépend de sa forme physique ; il est toxique par inhalation de ses vapeurs et présente peu de danger par contact avec sa forme liquide sauf en cas de présence de lésions cutanées.

Le temps de séjour du mercure élémentaire dans l'atmosphère a été évalué de 6 jours à 2 ans. Le mercure métallique n'est pas oxydé à l'air sec. Cependant, en présence d'humidité, le mercure subit une oxydation. L'oxydation du mercure élémentaire Hg^0 en Hg^{2+}, la forme ionique, se produit dans les précipitations, puis Hg^{2+}, sous forme aqueuse ou adsorbée sur des particules, se dépose dans l'environnement terrestre et aquatique. Le mercure est un polluant « global » : il se retrouve à toutes latitudes aussi bien au sein des écosystèmes terrestres que marins, dans la végétation, les sols, les zones humides, les neiges ou encore les océans.

Plusieurs espèces chimiques du mercure coexistent dans l'environnement (spéciation) : l'espèce élémentaire gazeuse (Hg^0), une variété d'espèces divalentes inorganiques (Hg^{2+}), des espèces organo-mercurielles, dont le méthylmercure (CH_3Hg^+), extrêmement toxique.

Le mercure élémentaire et ses composés organiques sont volatils. Les composés inorganiques le sont très peu. Dans l'atmosphère, le mercure peut ainsi se retrouver sous formes gazeuses et/ou particulaires.

2. Valeurs de gestion

2.1. Concentration dans l'air ambiant

Une VTR chronique, par voie respiratoire, a été choisie pour le mercure par l'Ineris[2]. Elle s'élève à 30 ng/m^3.

L'OMS propose une valeur recommandée de 1 µg/m^3 pour le mercure inorganique en moyenne annuelle pour une exposition par inhalation.

2.2. Dépôts atmosphériques

Dans le cas de la surveillance des retombées atmosphériques à l'aide de culture standardisée de ray-grass, la valeur réglementaire fixée pour les fourrages verts destinés à l'alimentation du bétail est utilisée (ray-grass assimilable à du fourrage).

L'arrêté du 30 octobre 2013 fixe la valeur réglementaire pour le mercure.

Tableau 1 : Valeur réglementaire fixée pour le mercure

Teneur maximale
0,1 mg/kg pour 12% d'humidité

3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.

3.1. Concentrations dans l'air ambiant[5]

Le mercure élémentaire gazeux (Hg^0) est émis dans l'atmosphère par des sources naturelles (émissions atmosphériques des volcans, sols, conduits volcaniques sous-marins, zones géologiques riches en mercure, dégazage des eaux de surface, plantes, feux de forêt…) et par des sources anthropiques.

Selon le rapport du CITEPA, entre 1990 et 2020, les émissions en métaux lourds sont en forte baisse. Pour le mercure, les émissions ont baissé de 91% sur cette période avec une baisse d'environ 68% entre 2008 et 2020 pour l'industrie manufacturière. La baisse s'explique, en grande partie, par l'amélioration des performances de l'incinération des déchets (mise en conformité progressive des usines d'incinération d'ordures ménagères avec les arrêtés du 25 janvier 1991 et du 20 septembre 2002) mais aussi par la limitation ou l'interdiction de l'emploi de ce métal dans les piles et les thermomètres médicaux, par le tri des déchets, et enfin par l'optimisation des procédés de la production de chlore.

Tableau 1 : Concentration ubiquitaire du mercure total

Milieu	Concentration ubiquitaire
Air	1 à 4 $\mu g.m^{-3}$

La gamme de concentration généralement observée au niveau mondial est :

- 2 - 10 ng/m^3 en milieu rural,
- 10 - 20 ng/m^3 en milieu urbain,
- >20 ng/m^3 et jusqu'à plusieurs centaines de ng/m^3 pour les sites industriels.

Selon l'OMS, les niveaux plus élevés (10–15 $\mu g/m^3$) sont détectés à proximité de sources d'émissions comme des carrières d'exploitation de mercure, des raffineries ou des champs agricoles traités par des fongicides au mercure.

En France, les concentrations moyennes annuelles les plus élevées sont également relevées en proximité industrielle. Les concentrations moyennes annuelles en zone rurale sont les plus faibles. D'après les dernières campagnes de mesure réalisées par le LCSQA entre 2000 et 2003, les concentrations moyennes de fond en zone rurale et zone urbaine varient entre 1 et 4 ng/m^3.

Tableau 3 : Niveaux de concentrations en ng/m³ de mercure dans l'air ambiant relevés dans différents environnements dans le cadre des travaux du LCSQA (analyseur Tekran 2537A - 28 campagnes entre 1999 et 2003)

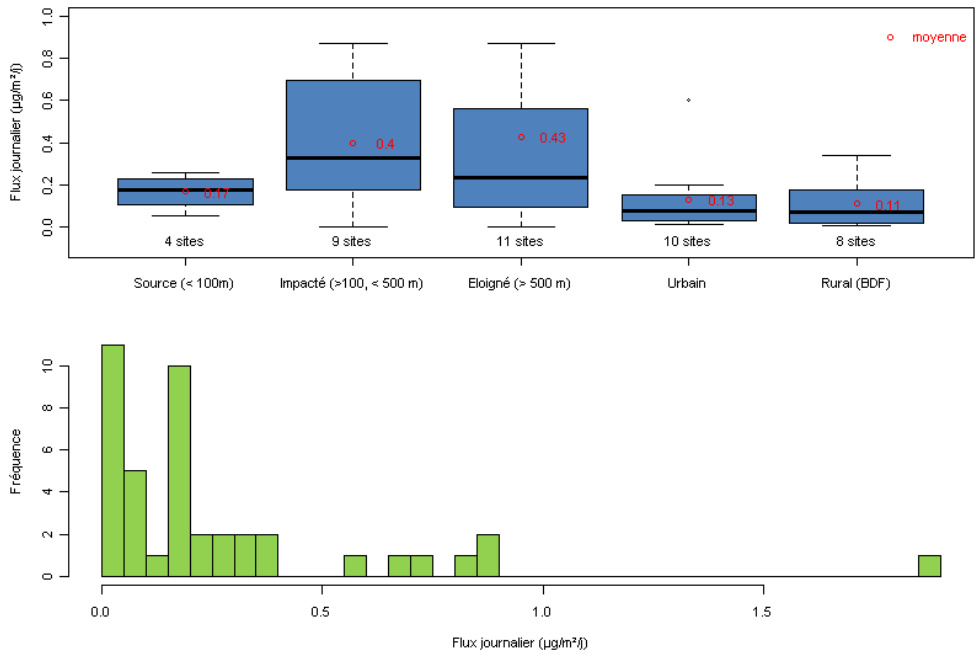
Typologie de site	Nbr. d'études	Moyenne	Maximum
Rural - Site de fond	5	1,01 - 2,1	1,8 - 3,7
Rural - Proximité UIOM et industrie chimique	5	2,2 - 3,4	9,2 - 35,9
Urbain - Site de fond	3	1,6 - 4,1	9,4 - 198,9
Urbain - Proximité UIOM et/ou cimenterie	4	1,9 - 2,1	6,3 - 242,6
Industriel - Chlore	2	8,6 - 53,4	95,8 - 1036
Industriel - Autres (Métallurgie, UIOM, Piles)	8	1,2 - 4,4	2,34 - 1066

Selon des campagnes menées à proximité de sites industrielles français en 2009 par plusieurs AASQA, les niveaux de concentrations enregistrés peuvent être parfois élevés en France : de l'ordre du µg.m^{-3} ponctuellement et de quelques centaines de ng.m^{-3} en moyenne selon les sites industriels.

Plus récemment, les valeurs de fond, extraites de la base Geod'Air[6] sur la période 2019-2021, sont issues d'une unique station de type **fond urbain** disposant de peu de mesures. La concentration moyenne enregistrée est de 0,02 ng/m³.

3.2. Dépôts atmosphériques

En France, les concentrations moyennes de fond en zone rurale et en zone urbaine varient entre 0,11 et 0,13 µg/m²/j. Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées en proximité industrielle.



Source : La jauge est située en proximité directe de l'UIOM (r < 100 m)

Impacté : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (100 m < r < 500 m)

Eloigné : La jauge est située dans la zone d'impact de l'UIOM, sous les vents de dispersion (500 m < r < 1 000 m)

Urbain : Bruit de fond urbain non impacté par l'UIOM

Rural : Bruit de fond rural non impacté par une source industrielle

Sites = Nombre d'installation pour lequel un historique de valeurs mesurées sur une typologie de point de prélèvement donnée a été exploité.

Figure 1 : Distribution des niveaux de références des dépôts mesurés dans différentes typologies pour le Mercure établis par l'Ineris (2012)[7]

4. Autres valeurs de comparaison

La réglementation allemande (TA Luft) fixe une valeur réglementaire pour les dépôts atmosphériques de mercure inorganique. A ce titre, cette valeur peut être utilisée.

Tableau 4 : Valeur réglementaire allemande fixée pour les dépôts atmosphériques de Mercure inorganique

Valeur réglementaire
1 µg/m²/j *(en moyenne annuelle)*

5. Méthodes de mesures des concentrations[8, 9, 10]

Pour le mercure, le suivi des dépôts atmosphériques est complété par celui de la concentration de la fraction gazeuse (Hg°) dans l'air.

Il existe plusieurs techniques de prélèvement et/ou de mesure du mercure : des méthodes manuelles et des méthodes automatiques. Des techniques de biosurveillance peuvent également être utilisées comme indicateurs de la qualité de l'air.

5.1. Mesures des concentrations dans l'air ambiant

5.1.1. Méthodes manuelles actives

Avec tube d'Hopcalite ou Hydrar :

Cette méthode intégrative, dérivée de la méthode de référence en hygiène professionnelle, consiste à prélever un volume d'air au travers d'un tube d'Hopcalite (Dräeger/charge 200 mg). L'échantillon d'air est collecté à l'aide d'une pompe qui permet d'avoir un débit de ~0.3 L/min, régulé en fonction de la perte de charge.

Le dosage du mercure piégé est réalisé en différé en laboratoire par fluorescence atomique. La limite de quantification de cette méthode est de ~5 ng/m^3 (15 jours à ~0.3 L/min). Cette méthode a été adaptée par Eurochlor[11] et améliorée par certains chloriers pour mesurer les concentrations dans l'air ambiant dans la gamme des ng/m^3. La durée de prélèvement est alors comprise entre une à deux semaines et nécessite une bonne maîtrise du débit de prélèvement et de l'analyse des tubes au laboratoire[12]. Les seuils de détection sont assez disparates (quelques ng/m^3 à plusieurs centaines de ng/m^3).

La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre (Hg°).

5.1.2. Méthodes automatiques

Les méthodes automatiques sont les méthodes de référence pour les mesures de mercure en air ambiant, selon la norme NF EN 15852.

Amalgamation de mercure sur l'or :

Le mercure est collecté sur un piège constitué d'un fritté d'or pur. Il est ensuite désorbé thermiquement et acheminé par un flux d'argon haute pureté vers la cellule de détection de fluorescence atomique ou d'adsorption atomique de vapeur froide. Deux pièges sont montés en parallèle et sont ainsi alternativement en phase de collecte ou d'analyse, la mesure est donc ininterrompue.

L'étalonnage peut être réalisé de manière automatique via une source à perméation interne ou par injection manuelle grâce au port d'injection. Il est réalisé pour chaque piège et sa périodicité peut être programmée.

La durée d'échantillonnage ne doit pas être trop longue au risque de détériorer les pièges en or. La résolution temporelle de cette méthode est au minimum de 5 minutes. La limite de détection de cette méthode est de > 0.1 ng/m^3. La gamme de mesures est comprise entre 0,2 et 2 000 ng/m^3.

Les halogènes tels que le chlore ou le brome peuvent réduire l'efficacité de piégeage du mercure sur l'or. Les concentrations observées dans l'air ambiant ne sont pas supposées engendrer d'interférence.

La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux total qui comprend le mercure gazeux libre (Hg°) et le mercure gazeux réactif, c'est-à-dire les espèces organiques et/ou hydrosolubles qui ont une pression de vapeur suffisamment élevée pour exister en phase gazeuse (Directive 2004/107/CE).

Absorption atomique à effet Zeeman :

Cette technique de mesure optique ne nécessite pas d'étape de pré-concentration de l'échantillon prélevé. La mesure du mercure s'effectue dans une cellule à long trajet optique balayée par l'air échantillonné. L'analyseur effectue un contrôle de zéro automatique selon une périodicité programmable. Le contrôle périodique d'étalonnage est effectué à l'aide d'une cellule interne contenant une quantité de mercure connue, qui se positionne sur le trajet optique de la cellule de mesure.

La résolution temporelle de cette méthode en temps réel est de quelques secondes. La limite de détection est de < 2 ng/m^3.

La forme de mercure quantifiée est le mercure gazeux libre (Hg°).

5.2. Mesures des dépôts atmosphériques

5.2.1. Jauges/collecteurs de dépôts

Les jauges/collecteurs permettent de récupérer les dépôts secs et humides de mercure (jauges de types « Bergerhoff »).

L'échantillonnage s'effectue à l'aide de jauges/collecteurs de dépôt, suivant la norme NF EN 15853. Les jauges/collecteurs sont exposées pendant 1 à 4 semaines, répétées sur plusieurs campagnes de manière à couvrir les 120 jours de l'année (recommandation de la directive fille 2004/107/CE). Le dosage du mercure piégé est réalisé en laboratoire par fluorescence atomique. Le flux de dépôts atmosphériques est exprimé en ng/m^2 par jour.

L'étendue de mesure du mercure dans les dépôts est comprise entre 1 et 100 ng/m^2/j. La limite de quantification de cette méthode est inférieure à 0,1 ng/m^2 par jour. La forme de mercure quantifiée est le mercure sous forme hydrosoluble (précipitation) ou adsorbée sur des particules.

5.2.2. Biosurveillance de la qualité de l'air

Culture contrôlée de ray-grass[13] :

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans le ray-grass utilisé en culture standardisée.

Le ray-grass est préalablement cultivé dans des conditions contrôlées sous serre avant d'être exposé sur le site d'étude. Arrivée à maturité, il est coupé à ras et emmené sur le site d'étude pour être exposé durant une période d'un mois. A la fin de la période d'exposition, il est récolté lors d'une nouvelle coupe à ras, puis conditionné pour analyse. La méthode est décrite dans la norme NF X 43-901. La concentration en mercure est dosée dans les tissus, exprimée en µg/g de matière sèche.

Prélèvement in situ de lichens et mousses[14, 15] :

L'objectif est de quantifier la part de contaminants qui s'accumulent dans les lichens et mousses présents naturellement dans le milieu. Ces espèces ont été choisies car leur faible biomasse et leur morphologie les rendent particulièrement sensibles à la bioaccumulation de polluants.

Les prélèvements sont réalisés sur des arbres ou arbustes. Des supports artificiels peuvent également être utilisés (poteaux électriques…). Les méthodes sont décrites dans la norme NF X 43-902 pour les bryophytes (ou mousses) et NF X 43-904 pour les lichens. Après prélèvements et préparation des échantillons, la concentration en mercure est dosée dans leurs tissus, exprimée en µg/g de matière sèche.

5.3. Synthèse

Méthodes		Normes	Résolution temporelle	Limite de détection / quantification	Forme du mercure quantifiée
Mesures intégrées	Jauges / collecteurs de dépôts	EN 15853 (2010)	1 mois	0,14 ng/m²/j	Mercure sous forme hydrosoluble ou adsorbée sur des particules
	Tubes d'Hopcalite	-	15 jours	LQ < 0,1 ng/m²/j	Mercure gazeux libre (Hg^0).
Mesures en temps réel	Amalgamation sur un piège en or	EN 15852 (2010)	5 min	> 5 ng/m³	Mercure gazeux libre (Hg^0) et organique (ex. méthylmercure).
	Spectrométrie d'absorption atomique à effet Zeeman		Quelques secondes	> 0,1 ng/m³	Mercure gazeux libre (Hg^0).
Biosurveillance	Biosurveillance active par Ray-grass	NF X 43-901	De l'ordre du mois à l'année		
	Biosurveillance passive par Lichens et Mousses	NF X 43-902 et NF X 43-904			

6. Références

1 https://substances.ineris.fr/fr/substance/1183

2 Ineris, 2010 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Mercure et ses dérivés DRC-10-109974-00926A - Version N°4 (Septembre 2010)

3 Ineris, 2008 - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Mercure et principaux composés

4 Toxicological Profile for Mercury, ATSDR, Mars 1999 (https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf)

5 LCSQA, 2010 - Bilan des mesures et perspectives pour la surveillance du mercure dans l'air ambiant en France au titre de la Directive Européenne, Déc. 2010

6 Données de la base Geod'Air disponibles sur https://www.geodair.fr/donnees/consultation

7 Ineris, 2012 -Niveaux des dépôts atmosphériques totaux métaux et PCDD/F mesurés autour d'ICPE en France (de 1991 à 2012) - décembre 2012

8 Ineris, 2010 - Campagne tripartite de mesures du mercure dans l'air ambiant autour du site Arkema de Jarrie - Mars 2010

9 Norme NF EN 15853 – Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination des dépôts de mercure, Juillet 2010

10 Norme NF EN 15852 – Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination du mercure gazeux total, Juillet 2010

11 Euro Chlor - Determination of Mercury in Gasses - Analytical 6 - 3rd Edition - June 2008

12 Notamment variabilité des blancs de tube inhérent à un même lot ou des lots différents, qualité des réactifs analytiques…)

13 Norme NF X 43-901 : Biosurveillance de l'air – Biosurveillance active de la qualité de l'air à l'aide de ray-grass : des cultures à la préparation des échantillons

14 Norme NF X 43-902 : Biosurveillance de l'air – Biosurveillance passive de la qualité de l'air à l'aide de mousses autochtones : de la récolte à la préparation des échantillons

15 Norme NF X 43-904 : Biosurveillance de l'air – Biosurveillance passive de la qualité de l'air à l'aide de lichens autochtones : de la récolte à la préparation des échantillons