NATIONS
UNIES

E

Conseil économique
et social

Distr.
GÉNÉRALE

EB.AIR/WG.1/2005/7
22 juin 2005

FRANÇAIS
Original: ANGLAIS

COMMISSION ÉCONOMIQUE POUR L'EUROPE

ORGANE EXÉCUTIF DE LA CONVENTION SUR LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE TRANSFRONTIÈRE À LONGUE DISTANCE

Groupe de travail des effets
(Vingt-quatrième session, Genève, 31 août-2 septembre 2005)
Point 5 iii) de l'ordre du jour provisoire

RÉSULTATS FINALS DU PROGRAMME D'EXPOSITION MULTIPOLLUANTS, DONT LES FONCTIONS DOSE-RÉPONSE RELATIVES AUX EFFETS SUR LES MATÉRIAUX

Rapport établi par le Centre du Programme international concerté relatif aux effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux, y compris ceux des monuments historiques et culturels (PIC-Matériaux)

Introduction

1. Le programme multipolluants du PIC-Matériaux a consisté à exposer des matériaux pendant une, deux et quatre années entre 1997 et 2001. D'autres mesures des matières particulaires et de l'acide nitrique (HNO_3) dans l'environnement ont été effectuées dans le cadre du projet MULTI-ASSESS de l'Union européenne, qui a démarré en 2002. Il s'agissait entre autres d'élaborer des fonctions dose-réponse dans une situation d'exposition à des polluants multiples. Le présent rapport donne un aperçu des résultats finals du programme multipolluants et du programme MULTI-ASSESS, qui sont étroitement liés. Les nouvelles fonctions dose-réponse sont comparées aux fonctions obtenues au terme du premier programme d'exposition sur huit années (1987-1994) du PIC-Matériaux.

Les documents établis sous les auspices ou à la demande de l'Organe exécutif de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance aux fins d'une distribution GÉNÉRALE doivent être considérés comme provisoires tant qu'ils n'ont pas été APPROUVÉS par l'Organe exécutif.

GE.05-31537 (F) 210705 220705

I. APERÇU DU PROGRAMME D'EXPOSITION MULTIPOLLUANTS

2. Le réseau du PIC-Matériaux se composait de 30 sites d'essai situés dans 16 pays d'Europe ainsi qu'au Canada, aux États-Unis et en Israël. Le réseau ciblé du programme MULTI-ASSESS comprenait des sites à Londres, Prague, Rome, Athènes, Cracovie et Riga avec pour objectif précis d'étudier la situation locale en zone urbaine et de quantifier les effets d'encrassement.

3. L'évaluation du degré de corrosion des matériaux a été effectuée selon des procédures normalisées ou des méthodes éprouvées. On a étudié les matériaux dans des centres secondaires spécialisés, chacun étant responsable d'un matériau ou d'un groupe de matériaux et chargé de réaliser toutes les analyses de corrosion quel que soit l'endroit où ces matériaux ont été exposés. Les données d'environnement − concernant, notamment, les polluants gazeux, les précipitations et les paramètres climatiques − ont été mesurées en continu sur chaque site ou à proximité. La caractérisation environnementale était plus poussée que dans le cas du programme d'exposition initial (1987-1994). Toutes les mesures environnementales ont été compilées et rapportées par l'Institut norvégien de recherche sur l'atmosphère. Les paramètres mesurés sont passés en revue dans le tableau 1.

Tableau 1. Paramètres environnementaux, matériaux exposés à la corrosion et matériaux exposés à l'encrassement analysés dans le cadre du programme d'exposition multipolluants et du programme MULTI-ASSESS

Paramètres environnementaux	Matériaux exposés à la corrosion	Matériaux exposés à l'encrassement
Climat	Métaux de construction	Matières plastiques
− Température	− Acier au carbone	− Plastique blanc rigide stable au rayonnement ultraviolet (UV)
− Humidité relative	− Cuivre	− Matériaux filtrants
− Rayonnement solaire	− Bronze coulé	− Isopore Millipore
− Quantité des précipitations	− Zinc	
Polluants gazeux	Matériaux en pierre	Matériaux en pierre
− SO_2	− Calcaire de Portland	− Calcaire de Portland
− NO_2	− Marbre de Carrare	
− O_3	− Grès de Baumberger	Peintures de revêtement
− HNO_3	− Grès de Gotland	− Panneau en acier revêtu de peinture alkyde
	− Dolomite de Saaremaa	
Matières particulaires	− Béton	Matériaux en verre
− Dépôts totaux		− Verre moderne
− Composition chimique#	Peintures de revêtement	
	− Panneau en acier revêtu de peinture alkyde	
Dépôts humides		
− pH et conductivité	Matériaux en verre	
− Composition chimique	− Verre de composition médiévale	

Y compris la quantification des ions SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, NH_4^+, Na^+, Ca^{2+} et K^+.

4. Le nouveau programme a permis d'analyser le phénomène d'encrassement, qui n'avait pas été évalué précédemment. Les matériaux en verre ont été incorporés dans le programme multipolluants, avec des retraits après trois et quatre années d'exposition. L'acier au carbone n'avait été intégré auparavant qu'en tant que matériau de tendance, c'est-à-dire un objet exposé pendant une année seulement. Les résultats de la corrosion de l'acier au carbone hors abri sont indiqués à la figure I.

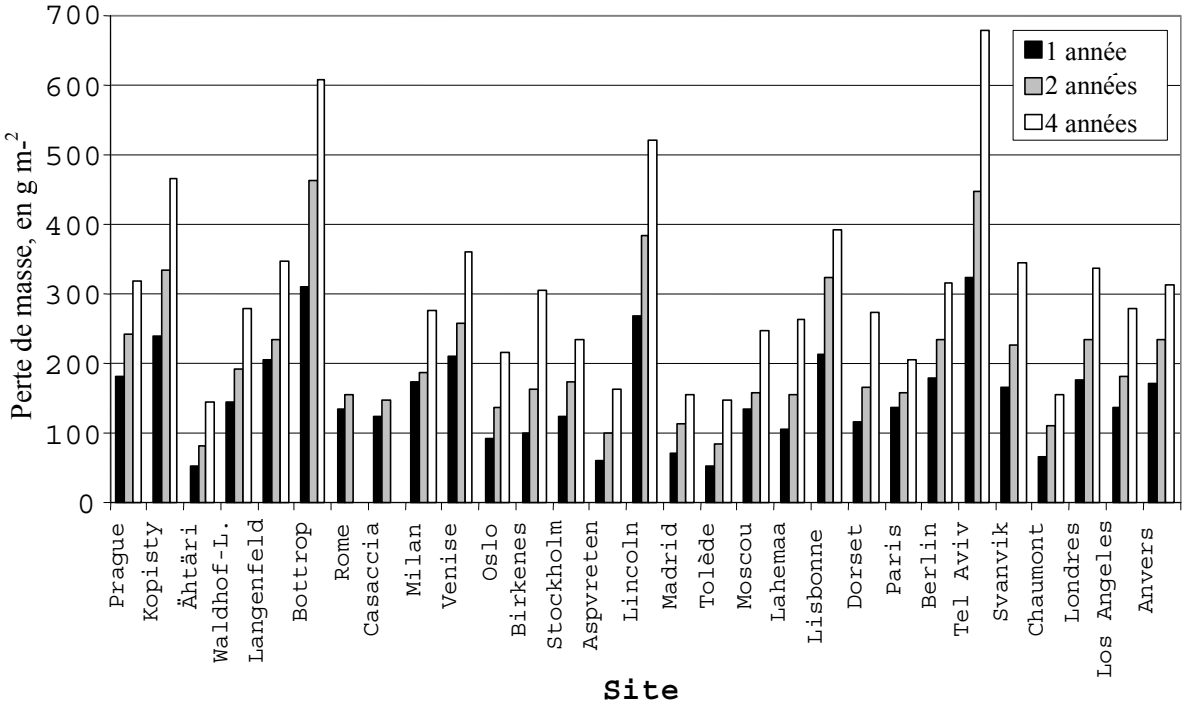

Figure I. Attaque corrosive de l'acier au carbone hors abri dans le cadre du programme d'exposition multipolluants.

II. FONCTIONS DOSE-RÉPONSE POUR LA CORROSION

5. L'analyse statistique reposait sur les valeurs de corrosion de l'acier au carbone, du zinc, du cuivre, du bronze et du calcaire après une, deux et quatre années d'exposition dans le cadre du programme multipolluants. L'un des critères les plus importants des fonctions dose-réponse était que celles-ci devraient se prêter à la cartographie des zones présentant un risque de corrosion accru. À cet effet, on a limité les paramètres environnementaux des fonctions dose-réponse finales à ceux qui sont disponibles (tableau 2) à l'exception, éventuellement, des nouveaux paramètres que sont HNO_3 et les dépôts totaux de matières particulaires (MP) ($MP_{dép}$), lesquels, au demeurant, pouvaient être rapportés aux autres paramètres disponibles, ou calculés à partir de ceux-ci.

Tableau 2. Paramètres environnementaux intégrés dans les fonctions dose-réponse finales

Description	Abréviation	Unité
Température	T	°C
Humidité relative	Hr	%
Quantité des précipitations	Pluie	mm an^{-1}
pH des precipitations	pH	Décade (sans dimension)
Acidité des précipitations#	$[H^+]$	mg l^{-1}
Concentration de SO_2	$[SO_2]$	µg m^{-3}
Concentration de NO_2	$[NO_2]$	µg m^{-3}
Concentration de O_3	$[O_3]$	µg m^{-3}
Concentration de HNO_3	$[HNO_3]$	µg m^{-3}
Dépôts totaux de MP	$MP_{dép}$	g m^{-2} an^{-1}

Calculée directement d'après le pH.

6. L'évaluation statistique était le résultat d'une régression linéaire et non linéaire effectuée au Centre de recherche principal, et d'une analyse utilisant une génération et une sélection automatiques de modèles non linéaires (réalisation: Centre secondaire suisse pour le zinc). Le résultat de l'analyse est récapitulé au tableau 3.

Tableau 3. Paramètres de pollution utilisés dans les fonctions dose-réponse

Matériau	pH	SO_2	O_3	HNO_3	$MP_{dép}$
Acier au carbone	X	X			X
Zinc	X	X		X	
Cuivre	X	X	X		
Bronze	X	X			X
Calcaire	X	X		X	X

7. Les paramètres climatiques (T, Hr et Pluie) ont été incorporés dans la quasi-totalité des fonctions. Aussi bien le pH que SO_2 étaient intégrés dans toutes les fonctions, anciennes ou nouvelles. NO_2 n'a été pris en compte, directement, dans aucune des fonctions car il était étroitement lié à la concentration de HNO_3. La prise en compte des autres paramètres dépendait du matériau considéré. La fonction pour le cuivre était très proche de la fonction sur huit années qui avait été élaborée précédemment, laquelle prenait également en considération l'ozone. Une liste complète des fonctions nouvelles sera présentée lors de la conférence de 2005 sur les pluies acides (Prague, juin 2005).

8. Les effets de HNO_3 (sur le zinc et le calcaire) et des MP (sur l'acier au carbone et le bronze), qui étaient nouveaux dans le programme, sont examinés ci-après en utilisant l'acier au carbone et le calcaire comme exemples.

A. Fonction dose-réponse pour l'acier au carbone

9. Aucune fonction dose-réponse pour l'acier au carbone n'a été dérivée lors du programme d'exposition sur huit années du PIC-Matériaux. Cependant, une fonction, établie dernièrement d'après des travaux menés par l'Organisation internationale de normalisation, a abouti à l'équation suivante, qui décrit l'attaque corrosive après une année d'exposition:

$$r_{corrFe} = 1{,}77\ [SO_2]^{0{,}52}\ e^{0{,}020Hr}\ e^{f(T)} + g(Cl^-, Hr, T) \qquad (1)$$

où r_{corr} est exprimée en µm, f(T) = 0,15 (T-10) lorsque T<10 °C, ou autrement -0,05 (T-10), et $g(Cl^-, Hr, T)$ une fonction décrivant l'effet des dépôts secs de chlore. L'intervalle de température utilisé dans la dérivation de cette fonction s'établissait entre -20 °C et +30 °C. La base de données du programme multipolluants ne comprenait que les valeurs situées entre 0 °C et +25 °C; puisque la série de données n'était pas en désaccord avec cette fonction de température, on a utilisé la même fonction dans la formule «multi-assess» obtenue (R^2 = 0,88):

$$PDM_{Fe} = 29{,}1 + t^{0{,}6}\ (21{,}8 + 1{,}38\ [SO_2]^{0{,}6}\ Hr_{60}\ e^{f(T)} + 1{,}29\ Pluie\ [H^+] + 8{,}11\ MP_{dép}) \qquad (2)$$

où PDM était la perte de masse mesurée en g m^{-2}, t le facteur temps en années, Hr60 égal à (Hr-60) lorsque Hr>60 %, ou autrement 0, et f(T) = 0,15 (T-10) lorsque T<10 °C, ou autrement -0,05 (T-10). Les valeurs observées et prévues sont indiquées dans la figure II.

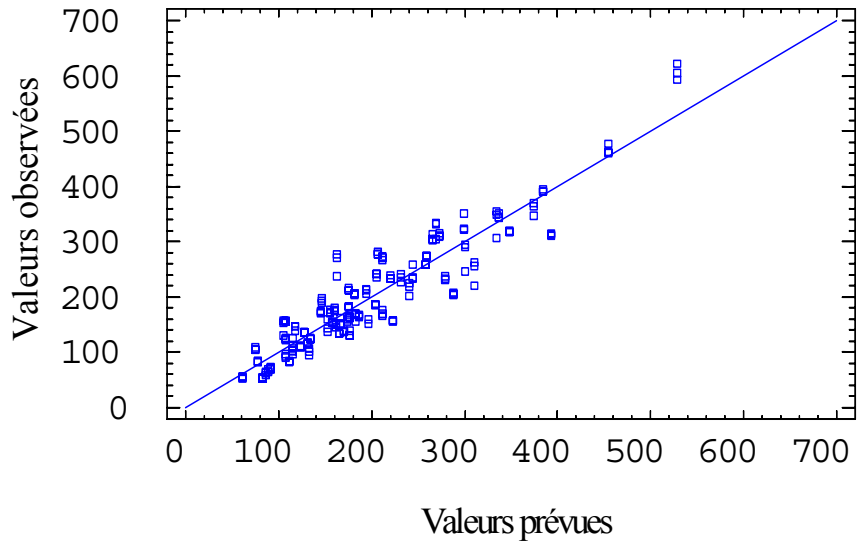

Figure II. Valeurs observées (axe vertical) et prévues (axe horizontal) en (mg m^{-2}) de l'attaque corrosive de l'acier au carbone hors abri dans le cadre du programme d'exposition multipolluants sur la base de l'équation 2.

10. Dans la fonction dose-réponse pour l'acier au carbone, la masse déposée ($MP_{dép}$) a été mesurée à l'aide d'un collecteur à particules passif mis au point et utilisé pour la première fois

dans le cadre du programme multipolluants/MULTI-ASSESS, de sorte que ce paramètre ne pouvait pas être appliqué directement à l'établissement de cartes de la corrosion. Toutefois, des concentrations de MP_{10} ont été obtenues sur 14 sites et la masse déposée ($MP_{dép}$) était bien corrélée à la concentration de MP_{10} sur 11 d'entre eux (fig. III). La pente de la courbe de régression correspondait à une vitesse dépôt de 2,3 mm s^{-1}. Les trois autres sites, situés tous à proximité de routes très fréquentées, ont livré des vitesses de dépôt élevées. La fonction dose-réponse a été modifiée par la prise en considération de MP_{10} plutôt que $MP_{dép}$.

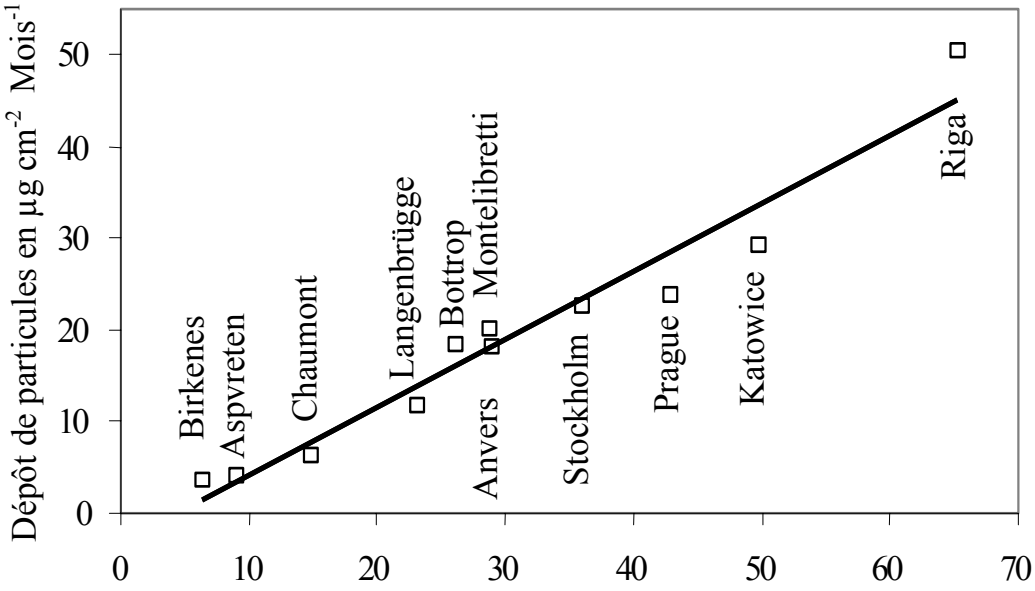

Figure III. Dépôt de matières particulaires sur la surface substitutive ($MP_{dép}$) dans des emplacements exposés au vent, en fonction de la concentration de particules dans l'air (MP_{10}).

B. Fonction dose-réponse pour le calcaire

11. La fonction dose-réponse issue du programme d'exposition sur huit années du PIC-Matériaux était la suivante:

$$R_{8\text{-années}} = 2{,}7\ [SO_2]^{0{,}48}\ e^{-0{,}018T}\ t^{0{,}96} + 0{,}019\ \text{Pluie}\ [H^+]\ t^{0{,}96} \qquad (3)$$

où R représentait l'usure superficielle, exprimée en µm, dans une exposition non abritée.

12. La fonction actualisée issue du programme multipolluants prend en compte SO_2, les dépôts humides, HNO_3 et les particules ($R^2 = 0{,}66$), comme suit:

$$R_{multipol} = 3{,}1 + t \cdot (0{,}85 + 0{,}0059\ Hr_{60}\ [SO_2] + 0{,}078\ Hr_{60}\ [HNO_3] + $$
$$+ 0{,}054\ \text{Pluie}\ [H^+] + 0{,}36\ MP_{dép}\ ) \qquad (4)$$

13. Selon cette équation, à concentration égale, les effets de HNO_3 devraient être environ 13 fois supérieurs à ceux de SO_2. Les concentrations de HNO_3 se situaient généralement entre 0 et 2,0 µg m^{-3} (fig. IV), les valeurs faibles se rencontrant dans le nord de l'Europe et les valeurs

élevées dans le sud du continent. Des études comparatives entre des stations urbaines et rurales proches l'une de l'autre (Oslo-Birkenes, Stockholm-Aspvreten, Madrid-Tolède et Rome-Casaccia) ont montré que les concentrations de HNO_3 étaient supérieures dans les villes.

14. Ces observations qualitatives ont été résumées dans une équation prévoyant la concentration annuelle de HNO_3, à savoir:

$$HNO_3 = 5{,}0\ 10^2\ e^{-3400\ /\ (T+273)}\ (Hr\ [O_3]\ [NO_2])^{0{,}5} \qquad (5)$$

15. Les valeurs, observées et prévues, de HNO_3 sont données dans la figure V. Le paramètre déterminant de la concentration de HNO_3 était NO_2, suivi de T, O_3 et Hr.

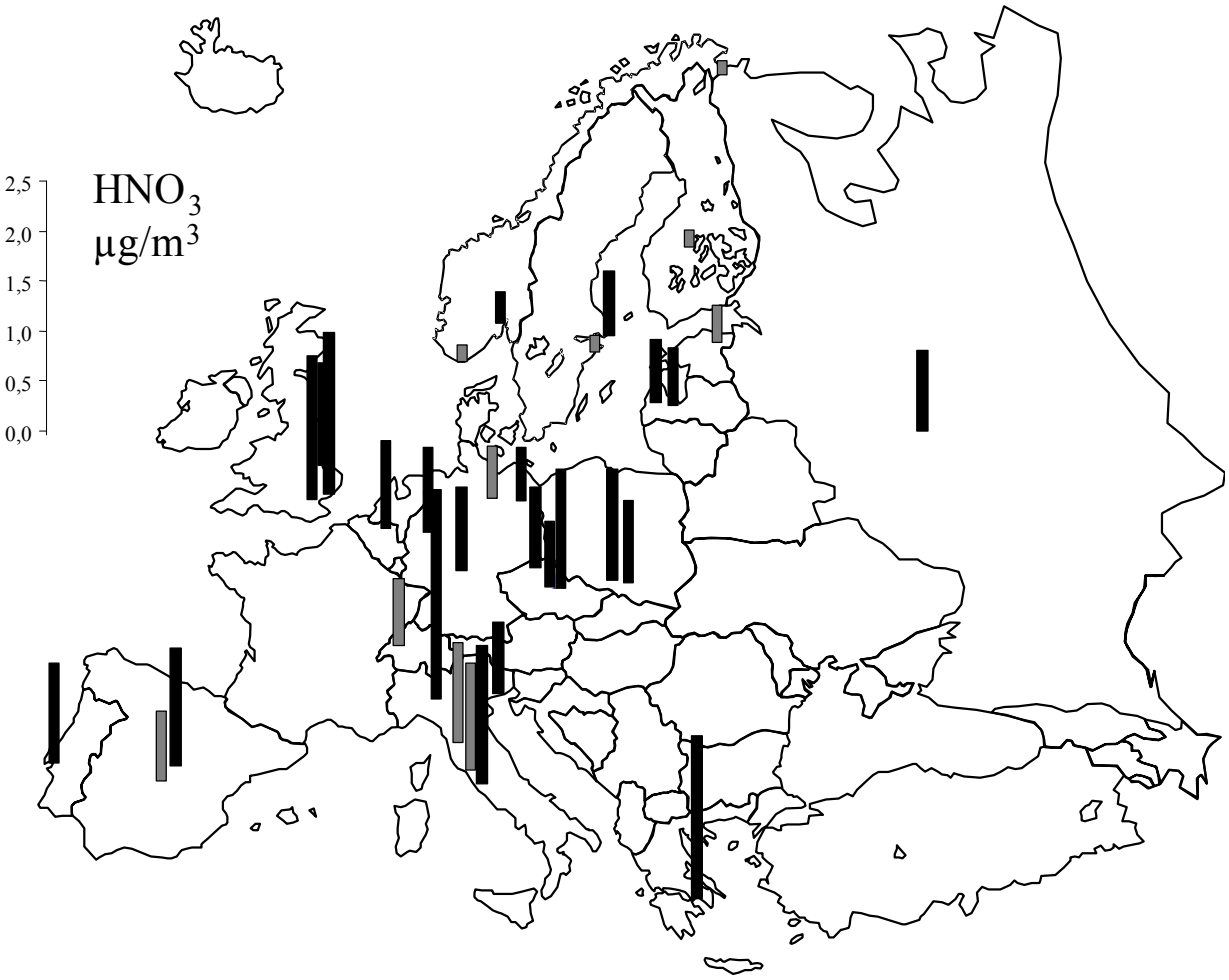

Figure IV. Concentration annuelle de HNO_3 (décembre 2002-novembre 2003) sur les sites d'essai. Les barres grises indiquent les stations rurales et les barres noires les stations urbaines.

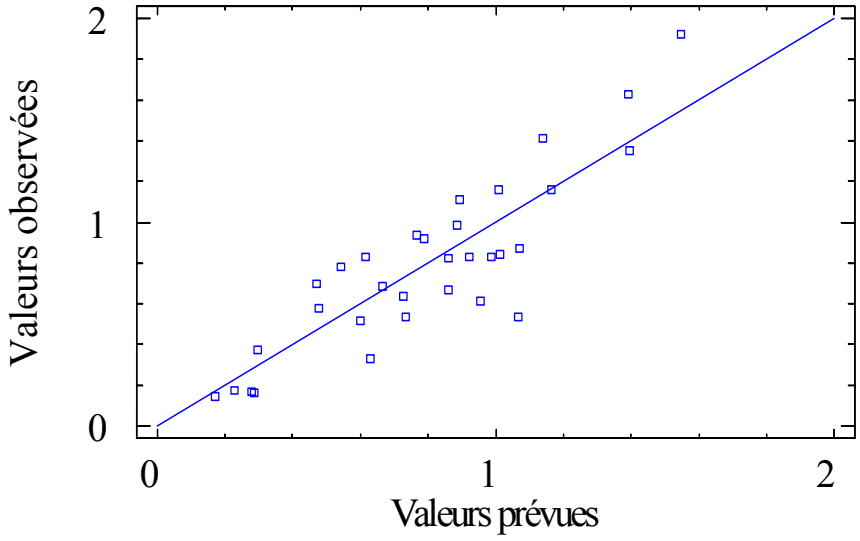

Figure V. Concentrations observées (axe vertical) et prévues (axe horizontal) de HNO_3 exprimées en µg m^{-3}, sur la base de l'équation 5.

III. FONCTIONS DOSE-RÉPONSE POUR L'ENCRASSEMENT

16. Les particules peuvent endommager les matériaux de deux manières: en accélérant leur dégradation et en provoquant leur encrassement. Plusieurs études réalisées précédemment ont permis d'examiner la relation entre la concentration de matières particulaires et le taux d'encrassement. Les fonctions dose-réponse actuelles pour l'encrassement rattachent généralement les mesures de la réflexion aux mesures du carbone élémentaire sous forme de particules. Des taux d'encrassement empiriques ont déjà été publiés, ainsi que des équations théoriques obtenues par dérivation, mais aucun taux d'application générale n'a fait l'unanimité. Des études plus récentes ont souligné qu'il importait que les données relatives aux matières particulaires soient dérivées de l'information concernant les émissions provenant de la circulation, particulièrement celle des véhicules roulant au combustible diesel. Il était évident que les matières particulaires étaient beaucoup plus complexes que les polluants gazeux dans la mesure où leur potentiel de corrosion et d'encrassement dépendait de la source d'émission. Il était nécessaire d'exprimer l'encrassement en fonction de la concentration des particules à des fins pragmatiques telles que la cartographie ou les calculs de coût. On a préféré retenir les MP_{10} parce que les données correspondantes étaient disponibles auprès du réseau de surveillance de l'EMEP et que ces substances étaient visées dans la Directive 1999/30/CE du Conseil des communautés européennes relative à la fixation de valeurs limites pour les polluants atmosphériques.

17. Des expériences d'encrassement ont été effectuées sur les sites du PIC-Matériaux, où des échantillonneurs passifs de particules ont été exposés, et sur les sites ciblés du projet MULTI-ASSESS à Athènes, Rome, Londres, Prague et Cracovie. Les taux d'encrassement des matériaux substitutifs ci-après ont été enregistrés (voir aussi le tableau 1):

a) Pierre blanche (calcaire de Portland) et acier peint représentant des matériaux (blancs) réellement utilisés dans les objets du patrimoine culturel;

b) Plastique blanc stable au rayonnement ultraviolet (UV) en tant que surface inerte sous l'effet de l'encrassement (sans réaction corrosive);

c) Membrane polycarbonate montée sur du plastique blanc stable au rayonnement ultraviolet permettant la mesure en continu de l'encrassement du matériau utilisé dans les échantillonneurs passifs;

d) Verre flottant silice-chaux moderne transparent servant à capter les souillures dans le cas des matériaux exposés.

18. Les résultats de la réflectance ont été analysés selon différentes approches de modélisation. Les examens préliminaires ont livré des fonctions dose-réponse pour les trois premiers matériaux, à savoir:

$$\Delta R/R_0 = 1 - e^{-k\ CMP10\ t} \qquad (6)$$

où $\Delta R/R_0$ est la perte relative de réflectance (%), k une constante d'encrassement, C_{MP10} la concentration de MP_{10} (en μg m^{-3}) et t le temps.

19. Le travail de définition d'un niveau d'encrassement acceptable a reposé sur la connaissance précise de deux facteurs:

a) La perception, par le public, de ce qu'est un encrassement acceptable. Le projet CARAMEL, lancé dernièrement par l'Union européenne, a indiqué qu'une perte de réflectance de 35 % déclenchait des protestations;

b) L'appréciation du laps de temps pendant lequel le bâtiment pourrait être laissé en l'état (sans nettoyage) et l'évaluation économique des solutions possibles en matière d'entretien. Pour les objets du patrimoine culturel, on a estimé qu'une période de 10 à 15 ans était acceptable.

20. Ces facteurs, associés aux fonctions dose-réponse, ont été exploités pour estimer le degré de pollution atmosphérique à partir duquel un bâtiment exposé atteint un niveau d'encrassement inacceptable.

21. En insérant $\Delta R/R_0 = 0{,}35$ (niveau d'encrassement acceptable de 35 %) dans l'équation 6, on a pu évaluer la relation entre les niveaux critiques de matières particulaires ($C_{MP10,crit}$) et le facteur temps (t_{crit}). On a posé une périodicité de nettoyage de 10 à 15 ans. Le niveau critique de MP_{10} pour les trois premiers matériaux a donné une $C_{MP10,crit}$ de 12 à 22 μg m^{-3}. Cette fonction est illustrée pour le calcaire à la figure VI.

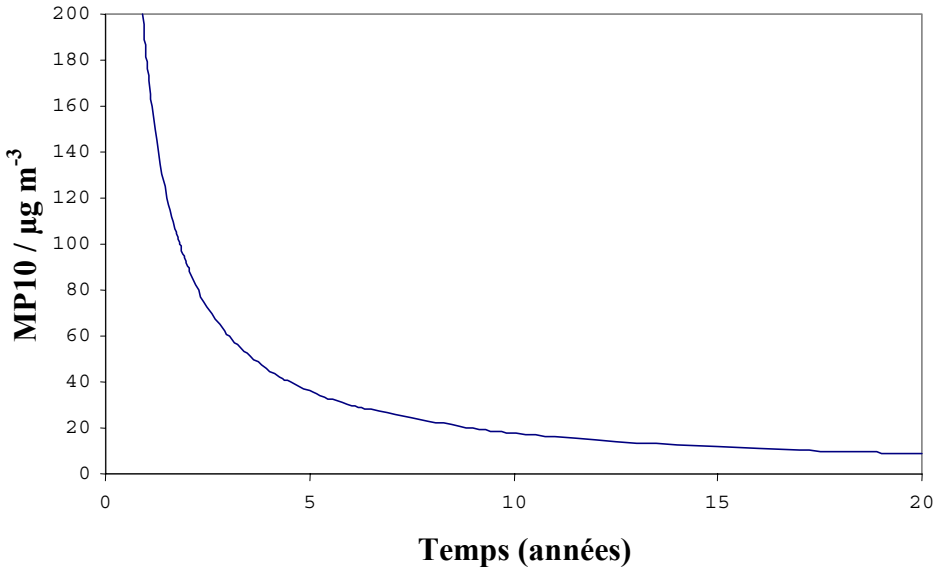

Figure VI. Rapport de la concentration critique de MP_{10} à la durée d'exposition d'après l'équation 6 et en posant un niveau d'encrassement acceptable de 35 %. Les calculs concernent le calcaire.

IV. CONCLUSIONS

22. Le programme multipolluants a permis d'étudier les effets de corrosion et d'encrassement sur des matériaux très divers et de procéder à une vaste caractérisation environnementale du climat, des polluants gazeux, des matières particulaires et des dépôts humides.

23. On a élaboré des fonctions dose-réponse définissant la corrosion de l'acier au carbone, du zinc, du cuivre, du bronze et du calcaire, compte tenu des paramètres polluants que sont le pH, SO_2, O_3, HNO_3 et les dépôts de matières particulaires. Les équations décrivaient la corrosion de matériaux exposés à des polluants multiples.

24. Il a été établi, entre les dépôts de MP et les concentrations de MP_{10}, une relation qui a permis de dresser des cartes des zones dans lesquelles le risque de corrosion est aggravé par les matières particulaires.

25. On a établi aussi, entre les concentrations de HNO_3 et NO_2, O_3, l'humidité relative et la température, une relation qui a permis de dresser des cartes des zones dans lesquelles le risque de corrosion est aggravé par HNO_3.

26. Il a été élaboré des fonctions dose-réponse pour l'encrassement du calcaire et des matières plastiques qui permettent de quantifier les niveaux acceptables d'encrassement en fonction de la durée de l'exposition et des concentrations de MP_{10}.