



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 31/2001

Eva LEOZ-GARZIANDIA

Unité Qualité de l'Air

Direction des Risques Chroniques

Décembre 2002

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air

**E. LEOZ-GARZIANDIA, N. BOCQUET, C. DENIZE, S. FABLE, A.
FIEVET, N. GUILLAUMET, K. MOIREZ, M. ROUEZ, M.P. STRUB**

Ce document comporte 44 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l’ Air Direction des Risques Chroniques	Responsable de l’Unité Qualité de l’ Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	5
2. INTRODUCTION	7
3. PROGRAMME PILOTE NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP	9
3.1 Premiers resultats	10
3.2 Suite des travaux	14
4. CARACTERISATION DES ZONES NON COUVERTES PAR LA PHASE PILOTE	15
4.1 Méthodologie utilisée (mode opératoire).....	15
4.2 Site industriel (LIG' AIR).....	17
4.3 Site trafic (Air-APS)	21
4.4 Site de fond (ORAMIP)	29
4.5 Site industriel (ATMO Auvergne)	32
4.6 Comparaison des résultats obtenus pour les campagnes de prélèvement LCSQA 2002.....	35
5. TRAVAUX EUROPÉENS	39
5.1 La directive fille Européenne relative aux HAP	39
5.2 Le groupe CEN TC 264 WG 21.....	39
6. LISTE DES ABRÉVIATIONS	42
7. LISTE DES ANNEXES	44

1. RESUME

La directive 96/62/CE du 27 septembre prévoit dans son annexe 1, la mesure des HAP dans l'air ambiant. Une deuxième version de la directive fille concernant l'arsenic, le cadmium, le nickel, le mercure et les HAP se trouve d'ores et déjà en circulation dans les pays membres.

Les travaux du LCSQA sur les HAP ont comme principal objectif de proposer aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) une méthode de prélèvement et d'analyse fiable, facile de mise en œuvre et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein du TC 264 WG 21 du CEN.

Dans cette optique, les travaux 2002 relatifs aux HAP, ont eu comme objectifs :

- de continuer le suivi de la phase pilote du programme de surveillance des HAP

Le démarrage de la phase pilote s'est étalé du mois d'octobre 2001 à janvier 2002 et nous avons constaté une très bonne périodicité dans l'envoi des résultats de la part des AASQA participants.

En ce qui concerne les résultats obtenus à ce jour, sur deux sites seulement, la moyenne annuelle se situe autour ou au-dessus de la future valeur cible de 1 ng/m^3 . Néanmoins les résultats ne couvrant pas une année entière, et correspondant essentiellement à la période estivale, toutes les moyennes annuelles pourraient être plus élevées. En effet les valeurs partielles déjà exploitées montrent que les moyennes hivernales sont beaucoup plus élevées, et dépassent la valeur cible dans 75 % des cas.

Si on compare les sites de différentes typologies entre eux, on constate qu'en général, les valeurs les plus élevées se situent sur les sites trafic et ceci pour n'importe quelle période de l'année. Les sites urbains présentent des concentrations assez proches des sites trafic avec une diminution plus importante des concentrations durant l'été. Les moyennes annuelles les plus faibles sont observées sur les sites à influence industrielle, avec des concentrations plus faibles.

- de le compléter avec des campagnes de mesure spécifiques des HAP ainsi que des HAP oxygénés dans des zones non couvertes par la phase pilote.

Quatre campagnes d'une semaine ont été réalisées en collaboration avec quatre AASQA sur quatre sites différents : deux sites industriels (LIG'AIR et ATMO Auvergne), un site de fond (ORAMIP) et un site trafic (Air APS).

On a observé une différence très importante entre les concentrations globales mesurées sur le site d'ATMO Auvergne et celles des autres sites. Pour les HAP les plus volatils (mis à part sur le site industriel d'ATMO Auvergne) c'est le site urbain qui présente les niveaux les plus élevés suivi du site trafic, du site industriel de LIG'AIR et du site de fond.

Pour ce qui concerne les HAP particulaires, on a observé les valeurs les plus élevées pour le site industriel d'ATMO Auvergne suivi du site industriel de LIG'AIR, du site trafic et du site urbain de l'AIR APS avec les concentrations les plus faibles pour le site de fond de l'ORAMIP.

On a constaté des faibles valeurs pour le B(a)P sur tous les sites à l'exception du site industriel d'ATMO Auvergne, où l'on dépasse la valeur cible en moyenne annuelle qui sera proposée dans la nouvelle directive fille Européenne.

En ce qui concerne la répartition gaz/particule des HAP et HAP oxygénés, nous avons confirmé l'influence de la température ambiante, avec une variation moins évidente pour les HAP oxygénés que pour les HAP classiques.

- de participer aux travaux de normalisation Européens

Un groupe CEN de normalisation, relatif aux HAP dans l'air ambiant a été créé courant 2002 : CEN TC 264 WG 21 « Measurement method for B(a)P ».

Une campagne d'inter-comparaison des méthodes d'extraction et d'analyse utilisées dans les différents laboratoires a eu lieu en mai et juin 2002. L'INERIS a participé à cette campagne.

Différents modèles statistiques ont été utilisés pour le traitement des données. Les données concernant les particules de référence ont été traitées d'après la norme ISO 5725. La combinaison des méthodes d'extraction et l'utilisation des différents solvants, a été effectuée par laboratoire, avec un t-test. Les différents techniques d'extraction ont été comparées entre les différents laboratoires en utilisant un E-test.

Les résultats n'ont pas encore été traités complètement mais ils ne montrent pas de différences significatives entre les différents méthodes d'extraction.

En ce qui concerne les essais sur le terrain ils se dérouleront en 2003 et concerneront, l'Allemagne, l'Autriche, l'Espagne, la France, la Grande Bretagne et les Pays Bas.

2. INTRODUCTION

Par anticipation de la directive Européenne et en concertation avec le MEDD, l'ADEME a décidé la mise en place et le financement d'une phase pilote de surveillance des HAP dans l'air ambiant. L'INERIS assure l'appui technique de ce programme.

Cette phase pilote a comme objectifs de :

- connaître les niveaux rencontrés en France
- faire des études en vue de déterminer des choix métrologiques pertinents
- quantifier les incertitudes
- élaborer une stratégie de mesure adéquate (sites, fréquence...) et établir des coopérations entre AASQA
- évaluer les coûts.

L'INERIS assure, dans le cadre de ses activités au sein du LCSQA :

- l'appui technique aux AASQA et aux laboratoires impliqués
- l'aide au choix des sites, préleveurs, filtres, laboratoires...
- la rédaction des documents de recommandations (prélèvement, transport, traitement, analyse, étalons...)
- l'organisation des campagnes d'inter comparaison
- le traitement des données issues de la phase pilote
- le test d'équipements et des procédures

Ce programme a démarré fin 2001 et à ce jour sont déjà disponibles les premiers résultats et il a été décidé de le prolonger d'une année.

Dans les conclusions du groupe de travail Européen chargé de rédiger le « Position Paper » sur les HAP et d'une étude technico-économique sur l'implantation d'une valeur limite pour les HAP dans l'air ambiant, réalisée par AEA Technology, qui ont été rendus public courant 2001, il a été mis en évidence un manque des données au niveau Européen sur certains sites dits sensibles.

En effet, dans l'étude coût/bénéfices effectué par AEA technology, il a été constaté que le manque des données concernant les « hot spots » (zones à proximité des industries, des routes à fort trafic, des zones rurales utilisant des combustibles fossiles...) entraînait des incertitudes très importantes lors du calcul des prévisions à long terme sur les émissions des HAP au niveau Européen.

De ce fait, les auteurs rappellent tout au long de leur rapport, la nécessité d’avoir des données supplémentaires dans les domaines suivants :

- à l’émission, de façon à calculer des facteurs d’émissions plus près de la réalité
- à l’air ambiant à proximité des sources d’émission (“ hot spots ”) pour avoir des données sur les concentrations maximales auxquelles sont exposées certaines populations
- à l’air ambiant, dans les différentes zones : rurale, urbaine et de fond....

Suite a ces conclusions, nous avons décidé en 2002 d’effectuer des campagnes de prélèvement en dehors de la phase pilote, avec comme objectif, la caractérisation des zones supposées de présenter de fortes concentrations en HAP (hot spot) et des zones de fond.

Les HAP ainsi que les HAP oxygénés ont été mesurés lors de ces campagnes qui nous permettront d’avoir une base des données française qui servira à alimenter la base de données européenne.

3. PROGRAMME PILOTE NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP

La phase pilote nationale de surveillance des HAP est pilotée par l'ADEME et l'INERIS en assure l'appui technique.

Le programme a démarré fin 2001 avec la participation de 9 AASQA et 7 laboratoires. Il s'agit de : AIR COM, AIRFOBEP, AIRMARAIX, AIRNORMAND, AIRPARIF, AREMA LM, ASCOPARG, ATMO Poitou-Charentes et COPARLY.

Grâce aux travaux réalisés à l'INERIS pendant les 4 dernières années, et toujours en accord avec les travaux réalisés au niveau Européen, nous avons pu cette année proposer aux AASQA participant à la phase pilote un protocole de prélèvement et d'analyse des HAP dans l'air ambiant.

La phase pilote durera une année à raison d'un prélèvement de 24 heures tous les 6 jours. Les deux phases, gazeuse et particulaire des HAP sont prélevées avec un DA-80, équipé d'une tête PM 10 et avec un débit de 30 m³/h.

Le démarrage s'est étalé du mois d'octobre 2001 à janvier 2002 pour des problèmes d'autorisations d'installation ou de participation à la campagne Genotox'er.

Nous avons constaté une très bonne périodicité dans l'envoi des résultats de la part des AASQA participants, bien que dans certains cas une meilleure homogénéité dans l'expression des résultats soit encore nécessaire.

Dans le tableau suivant sont présentés les sites qui ont été retenus par chaque AASQA pendant cette première année, ainsi que leurs caractéristiques.

AASQA	Nombre de DA-80	Sites de prélèvement
AIR COM	1	Proximité automobile
AIRMARAIX	1	Urbain
AIRFOBEP	1	Industriel
AIRPARIF	3	1 urbain (Les Halles), 1 industriel (Gennevilliers), 1 trafic (Auteuil)
AREMA LM	2	1 urbain (Marcq), 1 trafic (Pasteur)
ASCOPARG	1	Trafic
ATMO POITOU CHARENTES	1	Urbain
COPARLY	1	Urbain
AIRNORMAND	1	Industriel

Tableau 1. Sites de prélèvement en fonctionnement dans chaque AASQA

Par rapport aux prévisions initiales (voir page 12 du rapport HAP de l'année 2001) il manque un site urbain à Paris et un site industriel à Lyon. Ces sites seront mis en fonctionnement dès que possible.

Pour rappel, un prélèvement hebdomadaire a été effectué tous les 6 jours, ce qui nous a permis de couvrir tous les jours de la semaine. Les prélèvements ont été réalisés avec des DA-80 munis d’une tête PM10 sur filtre en fibre de quartz et mousses en polyuréthane (PUF). Les filtres étaient issus d’un même lot et ont été fournis par l’INERIS.

3.1 PREMIERS RESULTATS

Ces premiers résultats ont été présentés le 19/11/02 lors d’une réunion à l’ADEME à toutes les AASQA participantes (voir transparents en annexe 1).

Les résultats couvrent différentes périodes pour chaque AASQA en fonction de la date de démarrage et de la réception des dernières données à l’INERIS.

Les résultats actuels, et présentés ci-après, ont besoin d’être approfondis et comparés aux données fournies par les AASQA pour les polluants classiques, néanmoins ils donnent un premier aperçu très intéressant et riche en informations.

NOTE : les résultats définitifs pour les sites parisiens ne sont pas, pour l’instant, disponibles.

3.1.1 Résultats pour le B(a)P

Une fois la prochaine directive fille Européenne publiée, le B(a)P devra être surveillé et une concentration moyenne annuelle devra être donnée.

Dans le tableau suivant on peut observer d’une part la moyenne annuelle pour le B(a)P regroupant les données disponibles à ce jour, et d’autre part, des moyennes partielles correspondant aux différentes périodes de l’année. La dernière colonne fait apparaître le nombre de valeurs réelles mesurées sur lesquelles la moyenne annuelle a été calculée, par rapport au nombre théorique qui est 60.

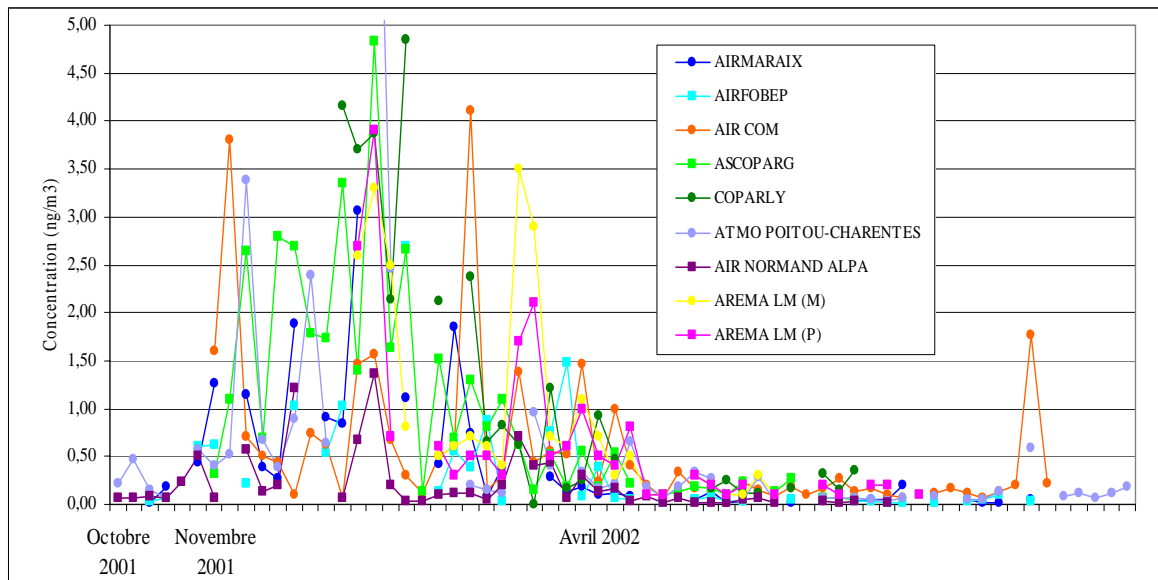
	Période couverte	Moyenne (octobre-février)	Moyenne (mars-mai)	Moyenne (juin-septembre)	Moyenne annuelle	Nombre (60)
AIRMARAIX	18/10/01-16/08/02	0,88	0,11	0,06	0,43	39
AIRFOBEP	18/10/01-16/08/02	0,63	0,27	0,04	0,34	36
AIR COM	10/11/01-31/08/02	0,97	0,51	0,24	0,59	41
ASCOPARG	09/11/01-25/06/02	1,74	0,28	0,12	0,99	38
COPARLY	27/12/01-25/06/02	2,74	0,39	0,25	1,25	24
ATMO POITOU-CHARENTES	04/10/01-29/09/02	1,26	0,32	0,11	0,65	48
AIR NORMAND	04/10/01-13/07/02	0,28	0,16	0,03	0,21	43
AREMA LM (Marcq)	04/01/02-08/08/02	1,33	0,77	0,13	0,89	27
AREMA LM (Pasteur)	04/01/02-08/08/02	1,19	0,61	0,15	0,68	28

Tableau 2. Moyennes pour le B(a)P

On observe que seulement sur deux sites la moyenne annuelle se situe autour ou au-dessus de la future valeur cible de 1 ng/m³. Il faut néanmoins tenir compte que les résultats ne couvrent pas une année entière et que les résultats manquants étant ceux de la période hivernale, toutes les moyennes pourraient être plus élevées.

En ce qui concerne les moyennes partielles, les valeurs hivernales sont beaucoup plus élevées que les estivales, et dépassent la valeur cible dans 75 % des cas. Ceci est dû aux plus fortes concentrations des HAP qui sont toujours constatées à cette période, d'une part à cause de l'augmentation des émissions de certaines sources comme les chauffages domestiques et d'autre part en raison de l'absence de phénomènes photochimiques, responsables de pertes par réactivité.

Dans la figure suivante sont présentés les résultats par site et pour toute la période couverte à ce jour. Les points ont été reliés pour une meilleure visualisation des données.



Graphique 1. Concentration du B(a)P par site

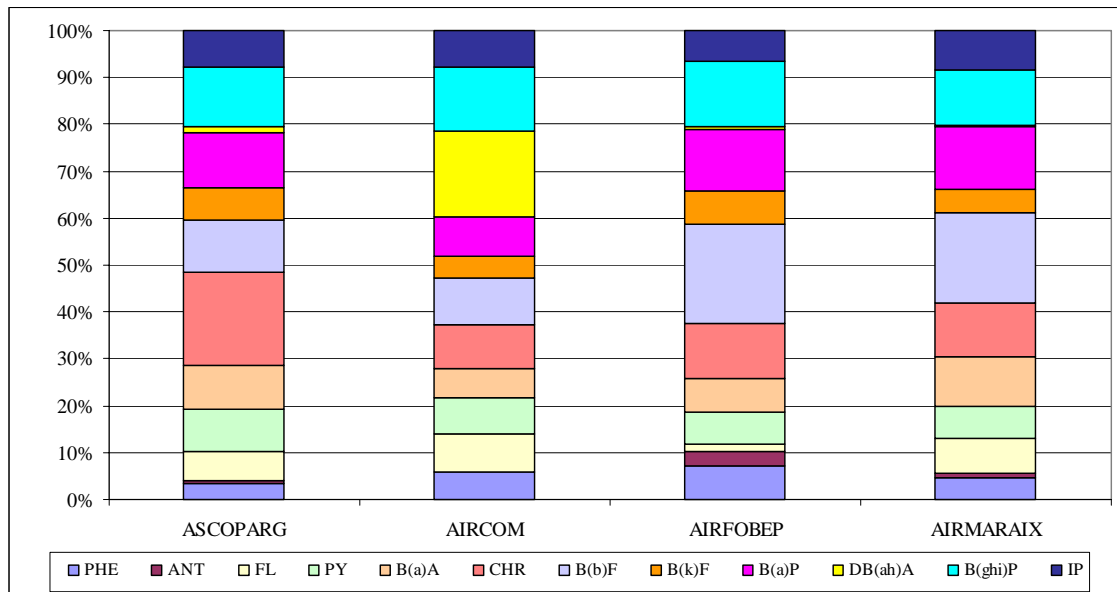
On observe très clairement l'influence été/hiver dans les concentrations mesurées. Il y a néanmoins quelques points (valeurs très élevées, valeurs non cohérentes avec le reste) qui doivent être vérifiés et comparés aux résultats des données complémentaires.

Si on compare les sites de différentes typologies entre eux, on constate qu'en général, les valeurs les plus élevées se situent sur les sites trafic et ceci pour n'importe quelle période de l'année. Les sites urbains présentent des concentrations assez proches des sites trafic avec une diminution plus importante des concentrations durant l'été. Les concentrations les plus faibles sont données pour les sites à influence industrielle, avec des concentrations plus faibles l'été et des moyennes annuelles les moins élevées.

On constate également, tous sites confondus, une diminution de l'ordre de 90 % des concentrations estivales par rapport aux valeurs hivernales.

3.1.2 Résultats des autres HAP

En ce qui concerne les profils des HAP, tous les résultats n'ont pas encore été complètement traités, mais dans la figure suivante on peut observer les profils de la phase particulière pour différents sites : trafic (ASCOPARG et AIRCOM), industriel (AIRFOBEP) et urbain (AIRMARAIX). Sont présentés les moyennes pour le mois de janvier.

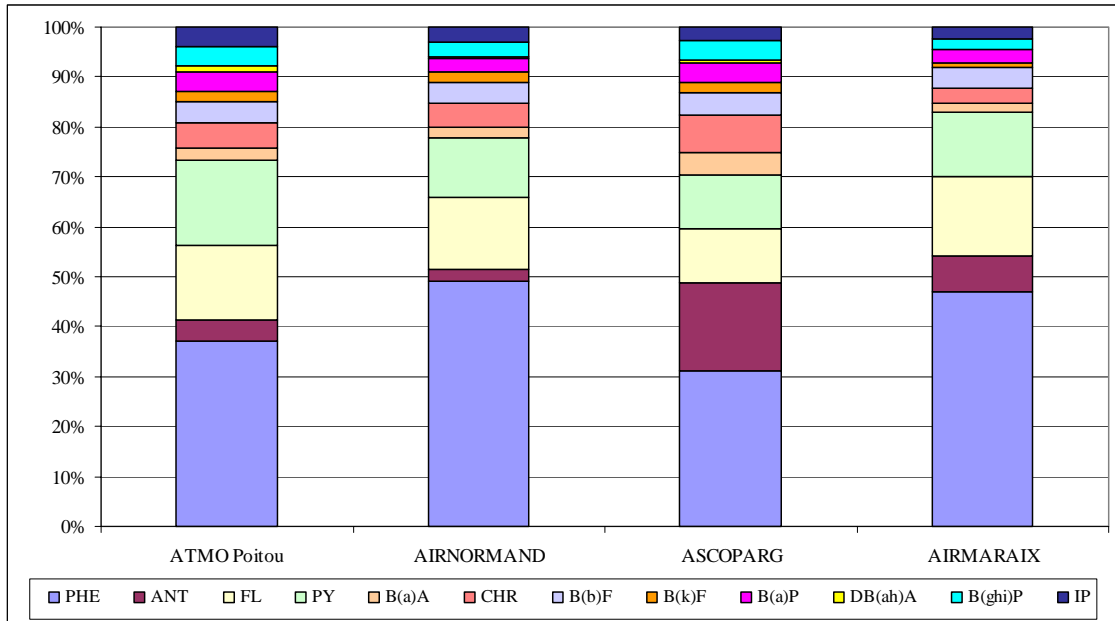


Graphique 2. Profil de la phase particulière pour le mois de janvier 2002.

Les profils sont assez semblables pour tous les sites sauf pour AIRCOM où l'on observe une plus forte contribution du DB(ah)A qui n'est un composé représentatif d'aucune source en particulier.

La contribution du CHR diffère aussi sur le site d'ASCOPARG. Ce composé est un marqueur du chauffage domestique. Compte tenu de la géographie très spécifique de Grenoble et des températures probables pendant le mois de janvier, il n'est pas étonnant de le retrouver à des concentrations élevées. Il faudra néanmoins vérifier ces hypothèses lors du traitement complet des données et de la mise en parallèle avec des données météo et les résultats des polluants classiques envoyés par les AASQA.

Si on s'intéresse au profil total (phase gazeuse et particulaire), on observe que même en hiver les HAP les plus volatils sont majoritaires. La contribution de la phase gazeuse (PHE, ANT et FL) varie entre 50 et 70 % sur la totalité des HAP étudiés, comme le montre la figure 3 qui présente les profils du mois de décembre 2001 sur différents sites : trafic (ATMO Poitou-Charentes et ASCOPARG), industriel (AIRMARAIX) et urbain (AIRMARAIX).



Graphique 3. Profils total (gaz + particule) des HAP pour le mois de décembre 2001

On vérifiera l'importance des composés volatils d'un site à l'autre en fonction de la température ambiante et des profils des différents sites.

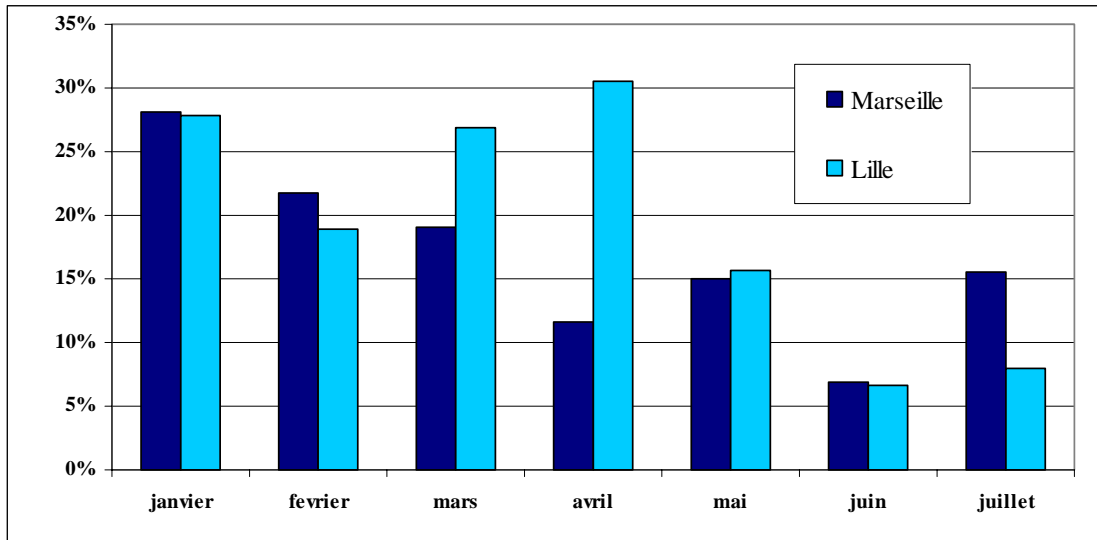
3.1.3 Répartition gaz/particule

Nous avons voulu dès le démarrage de cette phase pilote, étudier l'influence des conditions météorologiques sur la répartition gaz/particule pour les HAP. Pour ce faire, nous avons demandé à Lille (AREMA LM) et à Marseille (AIRMARAIX et AIRFOBEP) d'extraire et d'analyser séparément les filtres et les mousses.

Dans la figure 4 sont présentés les premiers résultats qui mettent en évidence le pourcentage des HAP en phase particulaire durant les premiers mois de l'année 2002. On constate que **durant l'hiver** le pourcentage des HAP en phase particulaire est similaire pour les deux villes, et supérieur à celui observé durant les mois plus chauds.

La plus grande différence entre les deux villes est notée pendant les mois de mars et avril pour lesquels les HAP en phase particulaire sont plus importants à Lille, ce qui paraît évident compte tenu des conditions météo du sud de la France durant cette période.

Cette observation n'est pourtant pas confirmée pour le mois de juillet, où la fraction des HAP en phase particulaire est plus élevée à Marseille qu'à Lille. L'étude approfondie de toutes les données nous permettra certainement d'avoir des éléments de réponse pour mieux comprendre ces premiers résultats.



Graphique 4. Pourcentage des HAP en phase particulière à Lille et à Marseille

3.2 SUITE DES TRAVAUX

Un grand travail de compilation et de traitement est en cours. Comme il a été demandé lors de la réunion du 19 novembre à l'ADEME, une meilleure homogénéité dans le format d'envoi des résultats de la part des AASQA vers l'INERIS nous permettra de le faire plus rapidement afin de faire connaître les résultats obtenus lors de cette première année de travail le plus rapidement possible.

Les résultats obtenus seront confrontés aux données météo disponibles ainsi qu'aux données concernant les polluants classiques.

Pour mieux comprendre les résultats obtenus une visite des sites en fonctionnement a débuté en 2002, les sites d'AIRNORMAND, AIRFOBEP et AIRMARAIX ont déjà été visités et les autres suivront courant 2003.

Il a été décidé par l'ADEME, en concertation avec l'INERIS, le MEDD et les AASQA concernées, de poursuivre pendant une année de plus cette phase pilote visant à connaître les concentrations des HAP sur différents sites en France.

Un rapport de synthèse sera publié courant 2003 avec les résultats de la première année de cette phase pilote du programme national de surveillance des HAP.

4. CARACTERISATION DES ZONES NON COUVERTES PAR LA PHASE PILOTE

Dans le programme HAP 2002 nous avons proposé de caractériser des zones non couvertes par le programme pilote HAP. En effet, très peu de données existent d'une part, sur les sites de fond alors que ce type de site pourrait être utilisé comme référence, et d'autre part, pour les sites suspectés d'avoir des fortes concentrations en HAP (hot spots) pouvant de ce fait donner lieu à des expositions importantes de la population environnante (sites industriels, sites urbains à fort trafic...).

Un courrier a été adressé courant 2002 aux AASQA qui ne participent pas à la phase pilote, leur demandant de nous proposer des sites rentrant dans une des catégories citées ci-dessus. Nous avons obtenu plusieurs propositions parmi lesquelles quatre campagnes ont pu être réalisées cette année.

Compte tenu du besoin au niveau français et européen de ce type de données et du bon accueil obtenu auprès des AASQA cette action sera poursuivie en 2003.

Quatre campagnes d'une semaine ont été réalisées en collaboration avec quatre AASQA sur quatre sites différents :

- deux sites industriels (LIG' AIR et ATMO Auvergne)
- un site de fond (ORAMIP)
- un site trafic (Air APS)

Durant les campagnes les HAP ainsi que les HAP oxygénés ont été étudiés. Nous tenons à remercier les quatre AASQA pour leur accueil et leur collaboration, avant, durant, et après les campagnes de prélèvement.

4.1 METHODOLOGIE UTILISEE (MODE OPERATOIRE)

4.1.1 Appareils de prélèvement

Le même appareil a été utilisé pour toutes les campagnes : il s'agit du DA-80, appareil grand débit de chez MEGATEC. Il permet de prélever les phases gazeuse et particulaire simultanément.

Nous avons utilisé le modèle transformé par le constructeur de façon à pouvoir utiliser la même taille de mousses que l'appareil ANDERSEN. Des filtres en fibre de quartz (150 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) ont été utilisés.

L'appareil a fonctionné avec un débit de 30 m³/h et était équipé d'une tête PM 10.

4.1.2 Durée des campagnes

La durée des campagnes a été de sept jours de façon à couvrir tous les jours de la semaine. Les dates ont été choisies en fonction des disponibilités et des possibilités de l'INERIS et des AASQA concernées :

- du 5 avril au 12 avril : site industriel avec LIG' AIR
- du 25 juin au 2 juillet : site trafic avec Air APS
- du 19 septembre au 26 septembre : site de fond avec ORAMIP
- du 22 octobre au 29 octobre : site industriel avec ATMO Auvergne

En fonction de la taille des sites, un, deux ou trois appareils ont été mis en place et ils ont tous fonctionné pendant 24 heures avec un changement de filtre et des mousses en fin de prélèvement.

4.1.3 Méthode analytique

La totalité des analyses ont été réalisées à l'INERIS.

Tous les filtres ont été extraits par ASE avec du dichlorométhane. Les mousses de la campagne avec Lig'air ont été extraites au soxhlet et les autres par ASE 300 avec du dichlorométhane.

Des essais ont été réalisés avec l'ASE 300 pour le calcul des taux de récupération sur les mousses en polyuréthane. Les résultats obtenus, qui sont présentés en annexe 2, étant satisfaisants (taux de récupération supérieures à 75 % pour les HAP les plus légers) nous avons décidé d'utiliser l'ASE 300 pour l'extraction des mousses, pour les campagnes postérieures à celle de LIG' AIR.

La concentration de l'extrait a été effectuée sous flux d'azote, avec reprise par un volume connu d'acétonitrile.

- Les HAP :

Les échantillons ont été analysés par HPLC en phase inverse avec une détection fluorimétrique avec neuf changements de longueur d'onde, de façon à optimiser la résolution et la quantification des pics.

La limite de quantification préconisée dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 0.002 à 0.02 ng/m³, soit entre 1 et 15 ng/ml.

16 HAP ont été analysés : *naphthalène (NAP)*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, *benzo(a)anthracène (B(a)A)*, *chrysène (CHR)*, *benzo(e)pyrène (B(e)P)*, *benzo(b)fluoranthène (B(b)F)*, *benzo(k)fluoranthène (B(k)F)*, *benzo(a)pyrène (B(a)P)*, *dibenzo(a,h)anthracène (DB(ah)A)*, *benzo(g,h,i)perylène (B(ghi)P)* et *indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP)*.

- Les HAP oxygénés :

Les échantillons ont été analysés par HPLC en phase inverse avec détection par UV.

La limite de quantification préconisée dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 2.5 et 8 ng/ml, soit entre 0.008 à 0.025 ng/m³.

Quatre HAP oxygénés ont été analysés : 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral).

Des blancs de laboratoire et des blancs de terrain ont été effectués lors de chaque campagne de prélèvement.

Tous les résultats ont été corrigés de la valeur des blancs mais ils n’ont pas été corrigés par rapport aux taux de récupération.

4.2 SITE INDUSTRIEL (LIG’AIR)

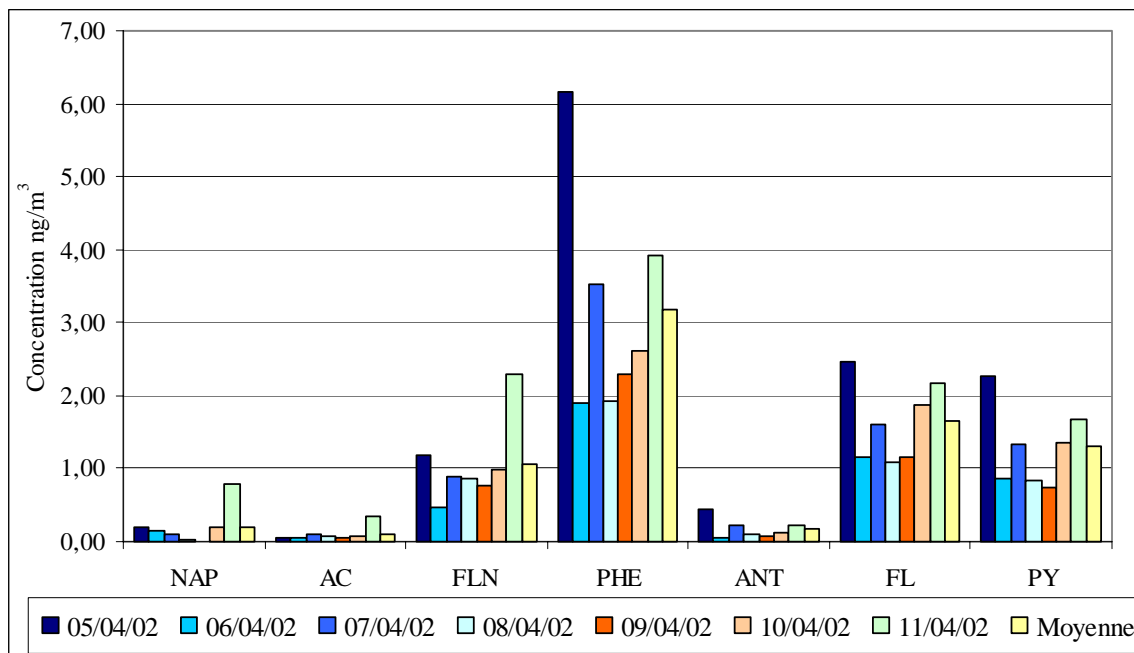
Il s’agit d’une fonderie d’aluminium de première fusion. Le prélèvement a été effectué aux alentours de l’usine sous l’influence des vents dominants, à l’intérieur d’un centre de loisirs.

La campagne a eu lieu du 5 avril 2002 (vendredi) au 12 avril (vendredi). Un contretemps dans l’usine (une grève) nous a empêché de faire cette campagne dans les conditions optimales. De ce fait, malheureusement, les concentrations rencontrées ne sont ni représentatives ni sous l’influence des activités de la fonderie, seulement la journée du 5 avril a pu être influencée par la typologie du site, puisque la grève a commencé après.

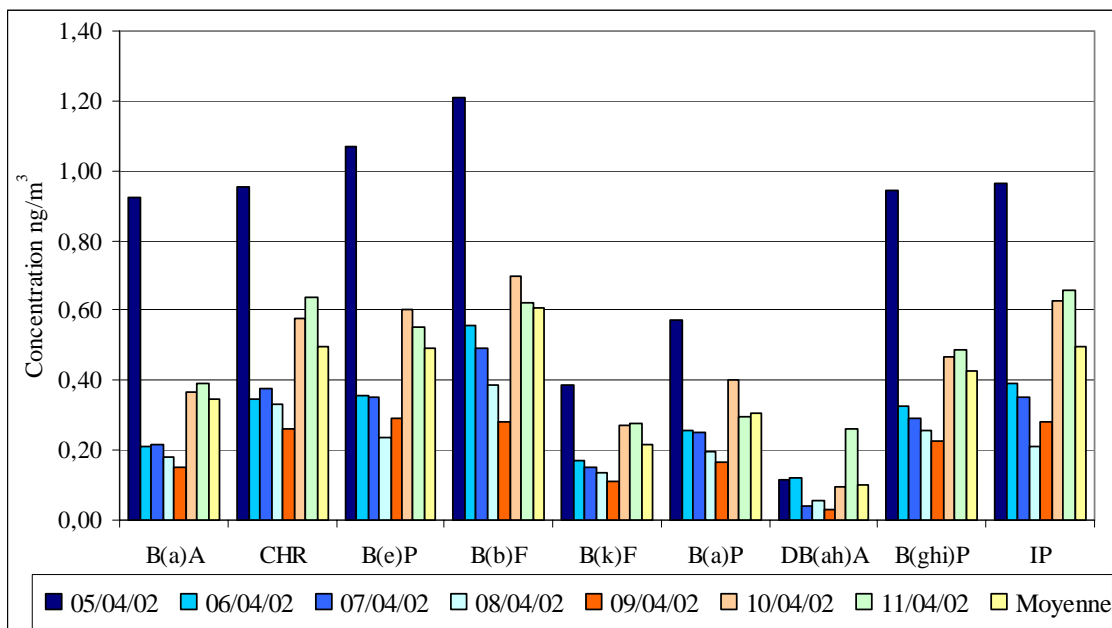
Pendant la durée de la campagne, LIG’AIR a installé son camion laboratoire sur le même site ce qui nous a permis d’avoir les données de : NO₂, NO, SO₂ et les particules en suspension (PS). Ils ont aussi profité de cette campagne pour effectuer des prélèvements des HAP en parallèle avec un Partisol. Les résultats de cette inter-comparaison sont disponibles auprès de LIG’AIR.

4.2.1 Résultats des HAP

Dans les graphiques 5 et 6 sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux (phase gazeuse et phase particulaire) par jour ainsi que la moyenne obtenue pour toute la semaine de prélèvements.



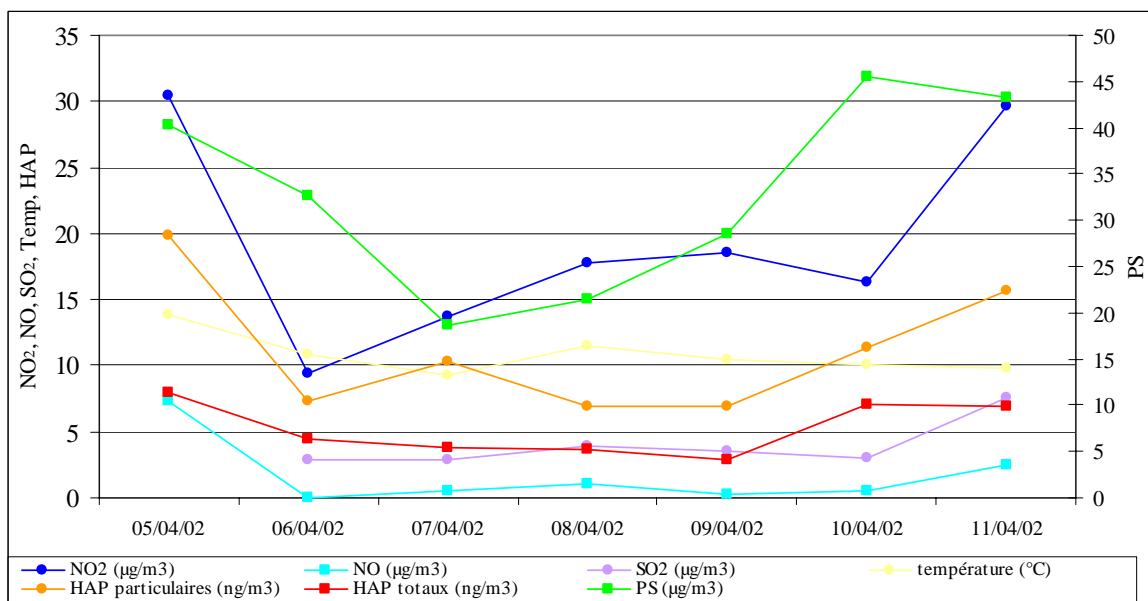
Graphique 5. Concentration des HAP totaux (I) pour la campagne de LIG’AIR



Graphique 6. Concentration des HAP totaux (II) pour la campagne de LIG’AIR

On observe que dans le prélèvement du 5 au 6 avril (noté 05/04/02 sur le graphique, les dates représentant toujours la date du début du prélèvement), les résultats obtenus sont plus élevés que pour les autres jours et très au dessus de la moyenne observée durant la semaine de prélèvements.

Si on compare les résultats obtenus pour la totalité des HAP avec les données complémentaires fournies par le camion laboratoire de LIG’AIR, on constate aussi des concentrations importantes pour NO₂, NO et les particules en suspension (voir graphique 7) malheureusement nous ne disposons pas des données de SO₂ pour le 5 avril.



Graphique 7. Données complémentaires et HAP pour la campagne de LIG’AIR

On observe une légère similitude entre les concentrations de NO₂, NO et les HAP particulaires. Il est à noter que lors de la dernière journée l'appareil de prélèvement a subi une coupure électrique et il n'a prélevé que pendant 4 heures, ce qui veut dire que les concentrations des HAP du 11 avril sont certainement sous-estimées.

Les fortes concentrations en HAP du 5 avril, ne peuvent pas être expliquées par la seule influence de la fonderie puisque nous ne disposons pas des données pour le SO₂. Pour les autres jours, les concentrations de SO₂ mesurées se trouvent en dessous des valeurs déjà mesurées par LIG'AIR lors des précédentes campagnes. Une origine automobile semble la plus cohérente compte tenu des similitudes observées avec les profils des oxydes d'azote.

Dans le tableau suivant sont présentées les données numériques des concentrations et de la température mesurées pendant cette campagne.

	NO ₂ (µg/m ³)	NO (µg/m ³)	SO ₂ (µg/m ³)	PS (µg/m ³)	Temp (°C)	HAP parti. (ng/m ³)	HAP totaux (ng/m ³)
05/04/02	30.4	7.3		40.26	13.9	19.91	7.97
06/04/02	9.43	0.04	2.85	32.64	10.8	7.38	4.47
07/04/02	13.72	0.53	2.83	18.64	9.3	10.27	3.8
08/04/02	17.8	1.01	3.88	21.53	11.5	6.90	3.71
09/04/02	18.61	0.32	3.53	28.53	10.4	6.87	2.84
10/04/02	16.27	0.55	3.05	45.54	10.1	11.32	7.06
11/04/02	29.7	2.48	7.56	43.31	9.8	15.62	6.9
Moyenne	19.42	1.75	3.95	32.92	10.83	11.18	5.25

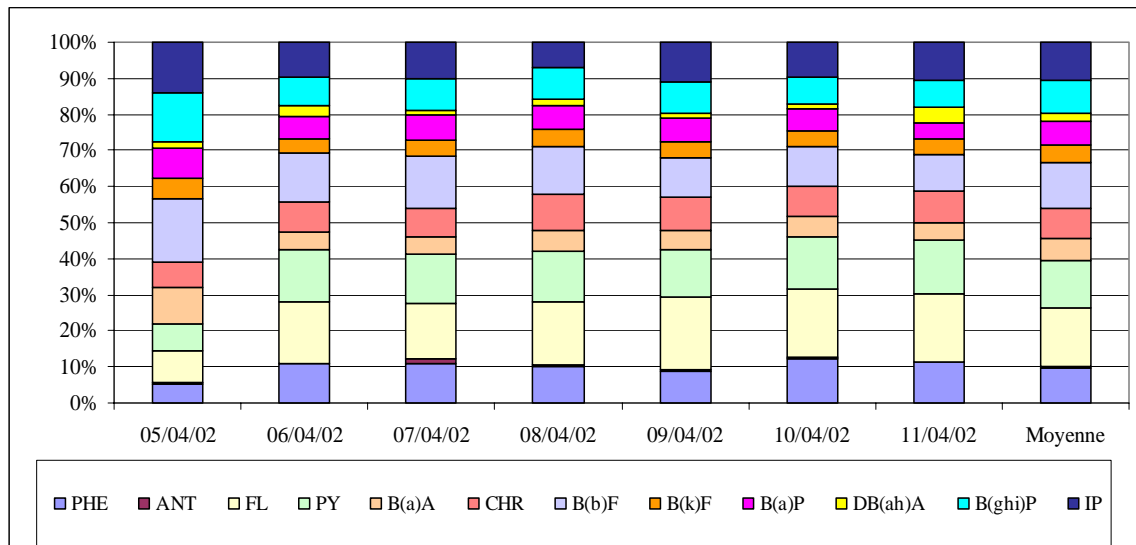
Tableau 3. Données complémentaires et HAP pour la campagne de LIG'AIR

Si on tient compte des profils journaliers des HAP particulaires obtenus lors de cette campagne (voir graphique 8) on observe que le profil de la première journée est légèrement différent aux autres journées et au profil moyen.

On observe également une plus forte contribution du B(b)F, du B(a)A et du B(a)P pour la journée du 5 avril, ce sont avec le FL, des marqueurs des émissions des fonderies. On n'observe pas une forte contribution du FL durant cette journée, parce que s'agissant de la journée la plus chaude de la semaine, le FL se trouvait en phase gazeuse.

>Dans la mesure où la fonderie a seulement fonctionné le 5 avril, on peut dire que le profil des HAP est légèrement influencé par cette industrie le premier jour et que les autres jours une influence automobile classique d'un site de fond urbain est constatée.

Néanmoins les concentrations restent très faibles pour tous les HAP et pour le B(a)P nous sommes loin de la valeur cible (1 ng/m³ en moyenne annuelle) qui sera à respecter dès la publication de la directive fille.

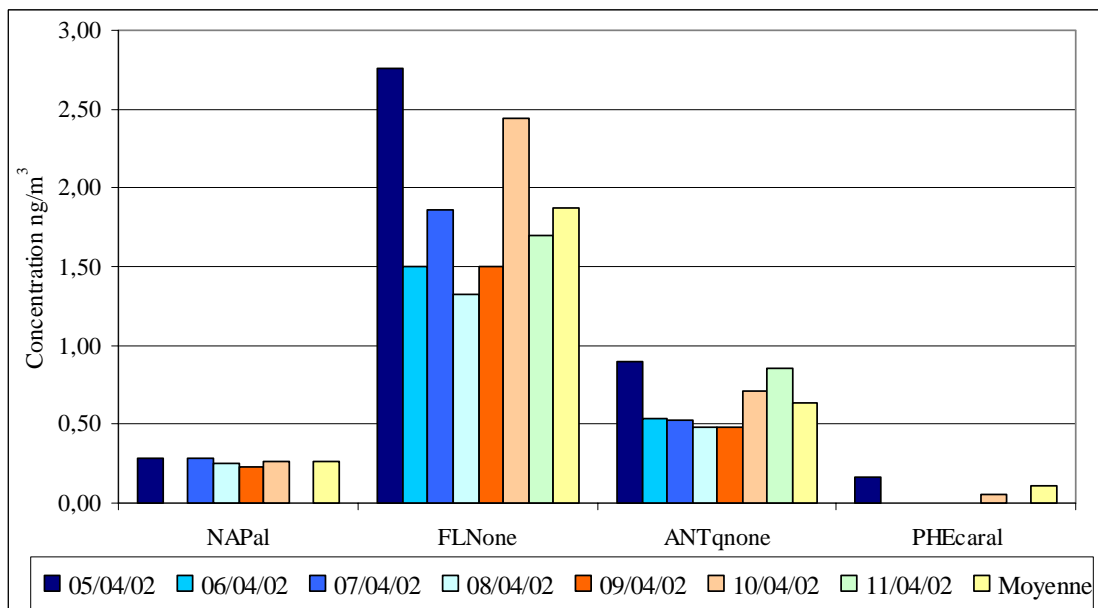


Graphique 8. Profils journalier des HAP particulaires pour la campagne de LIG'AIR

En ce qui concerne la répartition gaz/particule des HAP on observe que la phase gazeuse est majoritaire par rapport à la phase particulaire et qu'en moyenne durant la semaine 53 % des HAP se trouvaient en phase gazeuse. La température moyenne de la semaine a été de 11 °C.

4.2.2 Résultats des HAP oxygénés

Dans le graphique suivant sont présentés les résultats obtenus pour les HAP oxygénés, phase gazeuse et particulaire, pendant la semaine de prélèvements.



Graphique 9. Résultats des HAP oxygénés totaux pour la campagne de LIG'AIR

On observe surtout la présence de la fluorenone avec une concentration plus importante le 5 avril. Peu des données existent sur les dérivés oxygénés des HAP, et il est à ce jour difficile de connaître les sources d'émission de ces composés.

Les HAP oxygénés se trouvent également majoritairement en phase gazeuse, avec en moyenne, pendant la durée de la campagne, 67 % des HAP oxygénés en phase gazeuse.

4.3 SITE TRAFIC (AIR-APS)

La campagne a eu lieu du 25 juin (mardi) au 2 juillet (mardi) 2002. Nous avons choisi ces dates en collaboration avec AIR APS pour tenir compte de la re-ouverture du tunnel du Mont Blanc.

Lors de la première journée une manifestation a empêché les camions d'accéder vers le tunnel mais dès le deuxième jour le trafic a été rétabli.

Nous avons installé deux DA-80 sur deux sites différents. Le premier a été installé au Bossons, site de proximité de l'AIR APS, situé en bordure de la N206 qui se dirige vers le tunnel. L'appareil était à quelques mètres de la route comme on peut le voir sur la figure1.



Figure 1. DA-80 de l'INERIS et cabine de l'Air APS au Bossons

Dans la cabine d’Air APS, NO₂, NO et les PM10 ainsi que la température ont été mesurés, et les résultats obtenus nous ont été envoyés.

Le deuxième DA-80 a été installé au Clos de l’Ours, un chalet appartenant au CNRS situé dans la zone sub-urbaine de Chamonix.

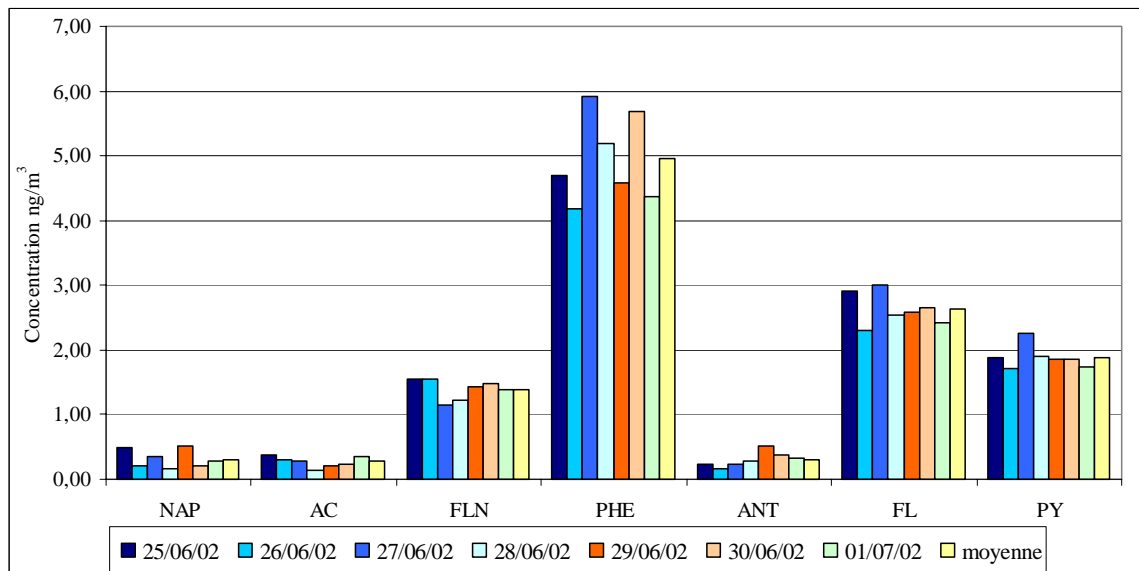
Sur ce même lieu le LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l’Environnement) et le LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement) ont mesuré les HAP, ainsi que plusieurs espèces ioniques, carbonées, organiques, et métalliques des aérosols, dans le cadre du programme P.O.V.A. (Pollution dans les Vallées Alpines). Ceci permettra de comparer nos résultats afin de mieux les comprendre et mieux les interpréter.

Nous avons aussi obtenus des mesures de NO₂, NO, PM10, O₃ et température par Air APS, mesurés sur leur site urbain au centre ville de Chamonix.

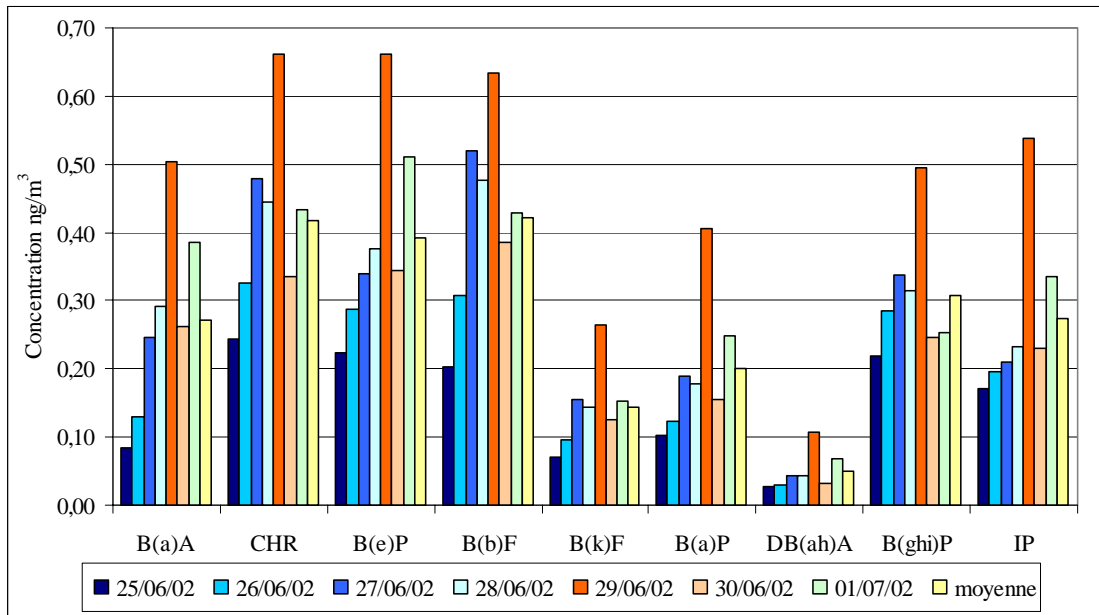
4.3.1 Résultats des HAP

4.3.1.1 Bossons

Dans le graphiques 10 et 11 sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux (phase gazeuse et particulaire) par jour ainsi que la moyenne obtenue pour toute la semaine de prélèvements au Bossons.



Graphique 10. Concentration des HAP totaux (I) au Bossons (Air APS)

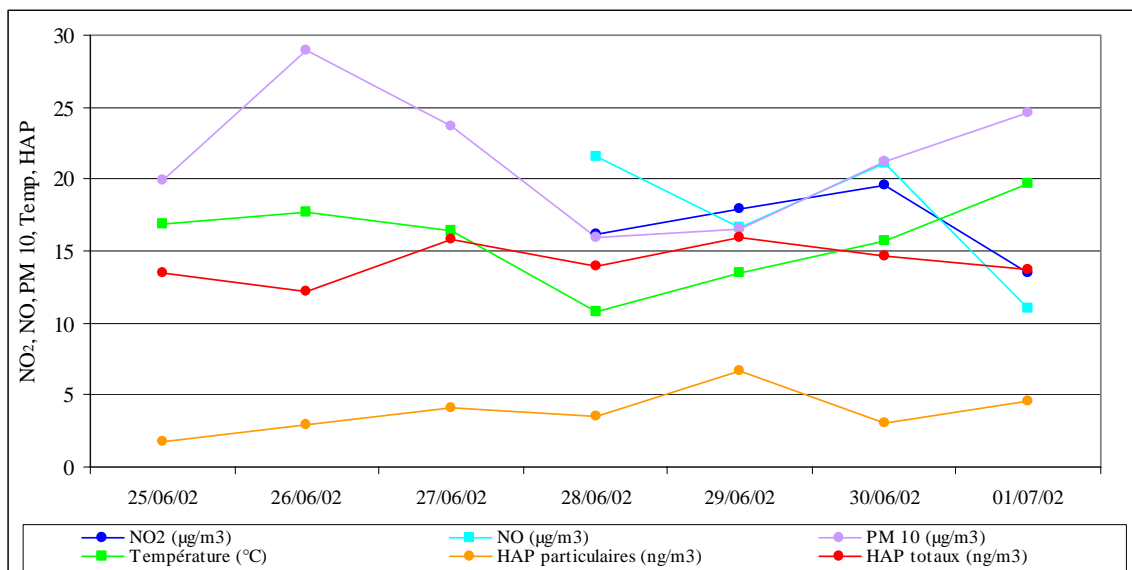


Graphique 11. Concentration des HAP totaux (II) au Bossons (Air APS)

On observe que les concentrations les plus faibles sont obtenues le 25 juin jour de la manifestation contre la re-ouverture du tunnel, mais seulement pour les HAP les plus lourds, pour les composés les plus volatils (graphique 10) cette différence n'existe pas.

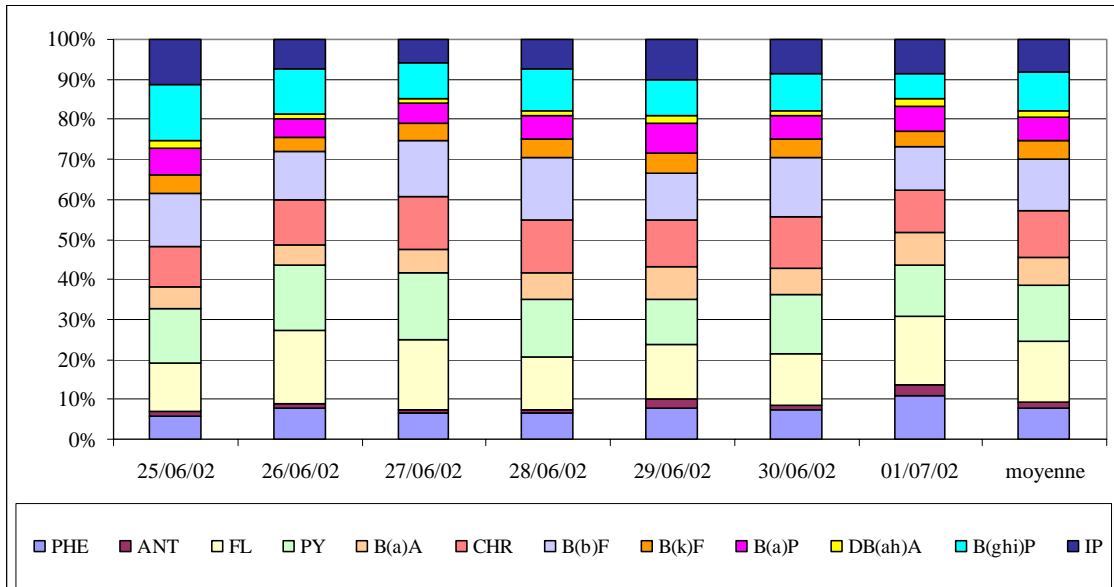
C'est dans le prélèvement du samedi 29 matin au dimanche 30 qu'on observe les concentrations les plus élevées, encore une fois pour les majoritairement HAP sous forme particulaire.

Si on compare les résultats obtenus pour la totalité des HAP avec les données complémentaires fournies par AIR APS, on ne constate pas de pic pour les PM10 le 29 juin, et on n'observe pas de corrélation entre les HAP et les oxydes d'azote.



Graphique 12. Données complémentaires et HAP au Bossons (AIR APS)

En ce qui concerne les profils journaliers des HAP particuliers sur le site des Bossons (voir graphique 12), nous n’observons pas de différences significatives entre les différents jours, ce qui n’explique pas le pic de HAP observé.

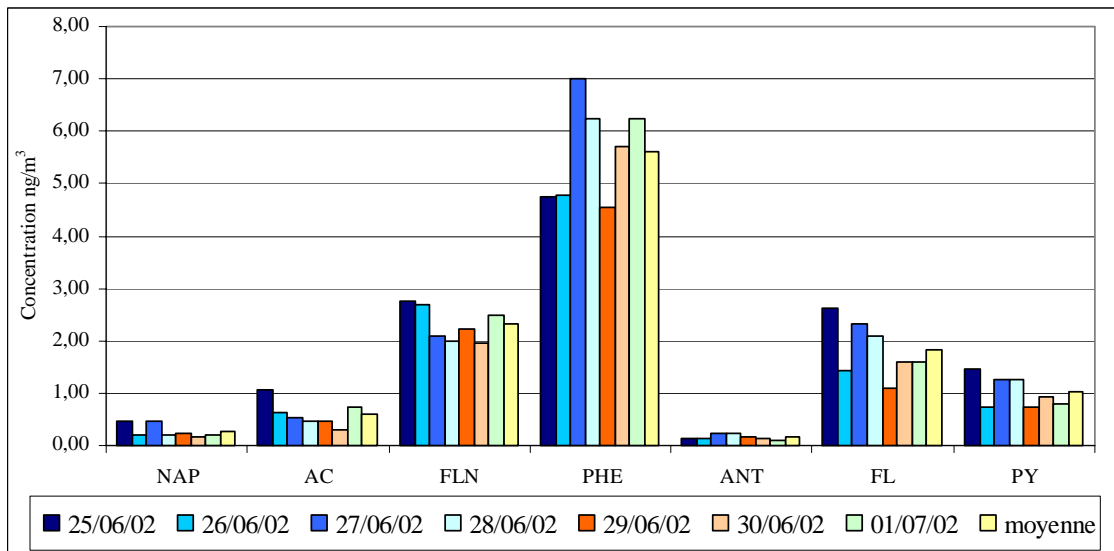


Graphique 13. Profils journaliers des HAP particuliers au Bossons (Air APS)

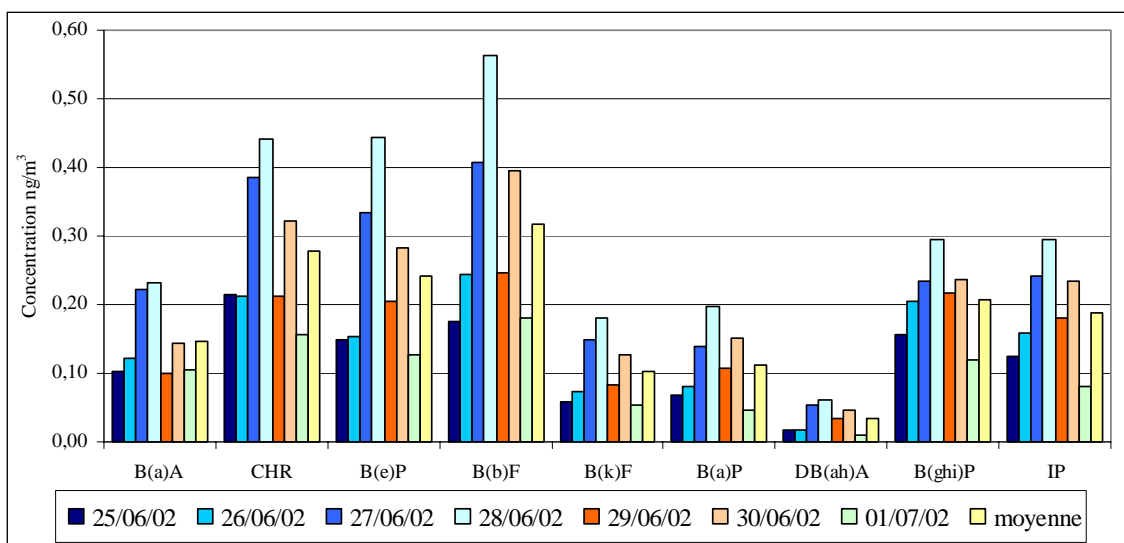
En ce qui concerne la répartition gaz/particule, 71 % des HAP se trouvent, en moyenne, en phase gazeuse, pour une température moyenne pendant la durée de la campagne de 16 °C.

4.3.1.2 Clos

Dans les graphiques suivants sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux sur le site du Clos à Chamonix.



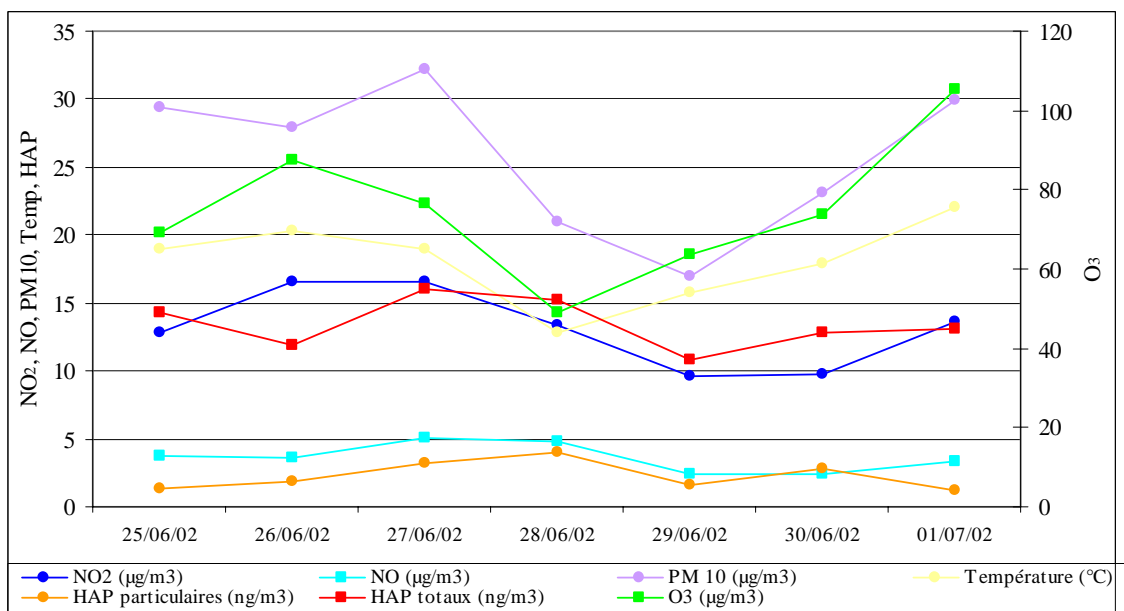
Graphique 14. Concentration des HAP totaux (I) au Clos (Air APS)



Graphique 15. Concentration des HAP totaux (II) au Clos (Air APS)

Au Clos on n’observe pas de grandes différences d’un jour à l’autre pour les HAP les plus volatils (graphique 14), et pour les HAP particulaires la journée du vendredi 28 au samedi 29 semble se démarquer pour donner les concentrations les plus élevées.

Une fois de plus, si on compare ces résultats aux données fournies par AIR APS, même si elle n’ont pas été prises sur le même site, on observe une assez bonne corrélation avec les oxydes d’azote mais ce n’est pas le cas pour les PM10. Le maximum des HAP particulaires coïncide aussi avec le minimum d’ozone.

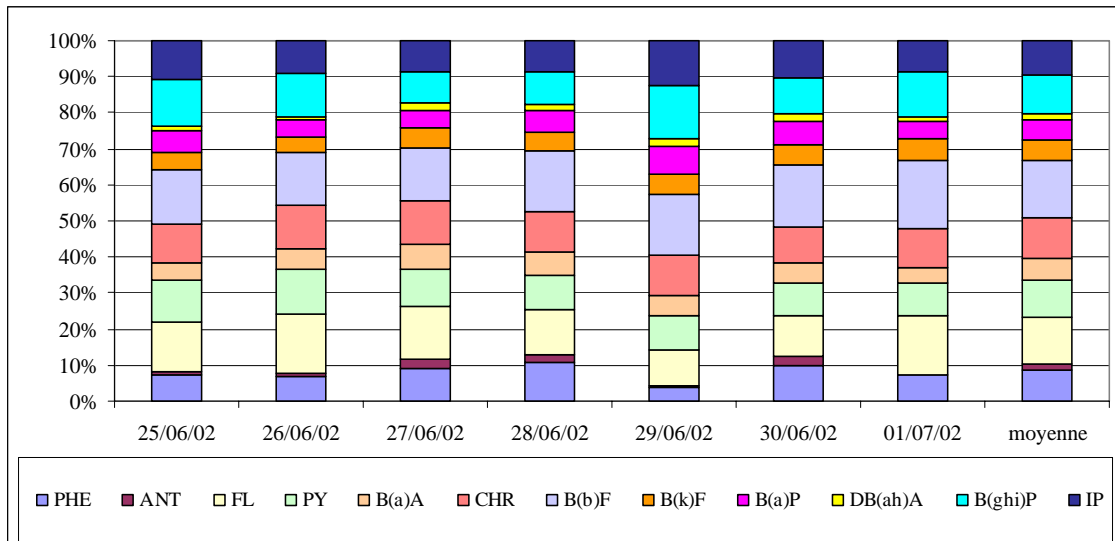


Graphique 16. Données complémentaires et HAP au Clos (Air APS)

La corrélation avec les oxydes d’azote nous fait penser à une influence du trafic automobile sur les émissions de HAP même si une corrélation avec les PM10 n’a pas été observée.

En ce qui concerne les profils journaliers, tous les profils sont très semblables avec une petite différence le 29 juin où l’on constate une plus forte contribution de B(ghi)P et de l’IP qui sont des marqueurs d’essence et qui pourraient expliquer le pic des HAP particuliers observé.

Néanmoins, les résultats obtenus par le LGGE et le LCME nous permettront d’affiner ces hypothèses.



Graphique 17. Profils journaliers des HAP particuliers au Clos (Air APS)

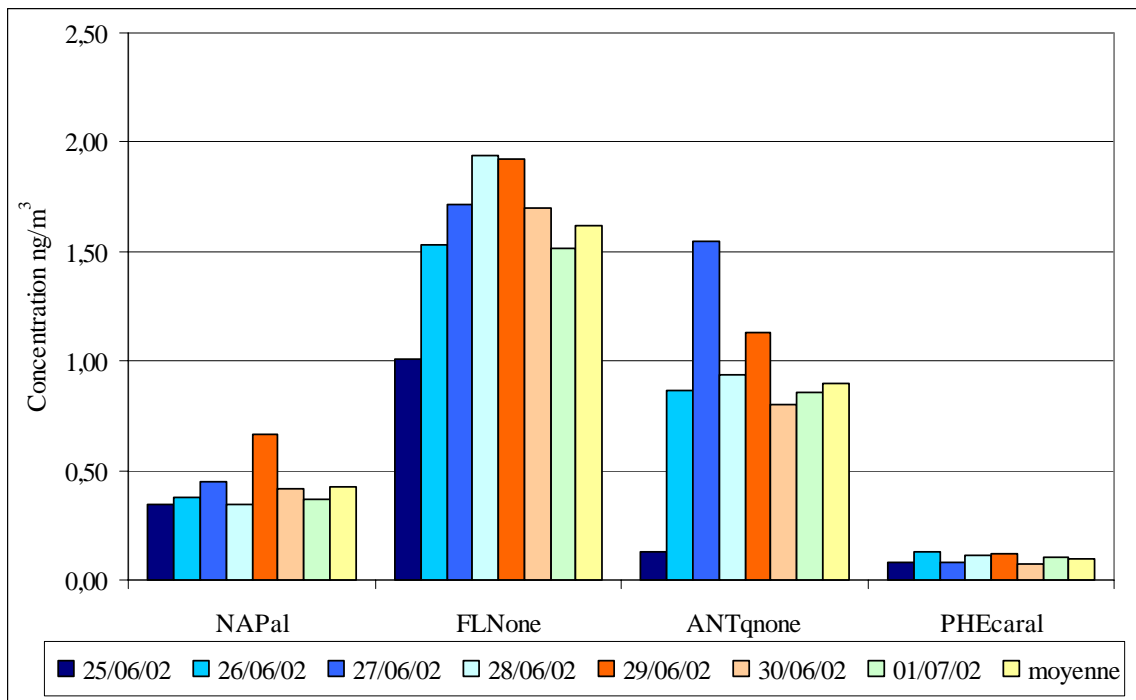
En ce qui concerne la répartition gaz/particule, 83 % des HAP se trouvaient en phase gazeuse pour une température ambiante moyenne de 18 °C.

4.3.2 Résultats des HAP oxygénés

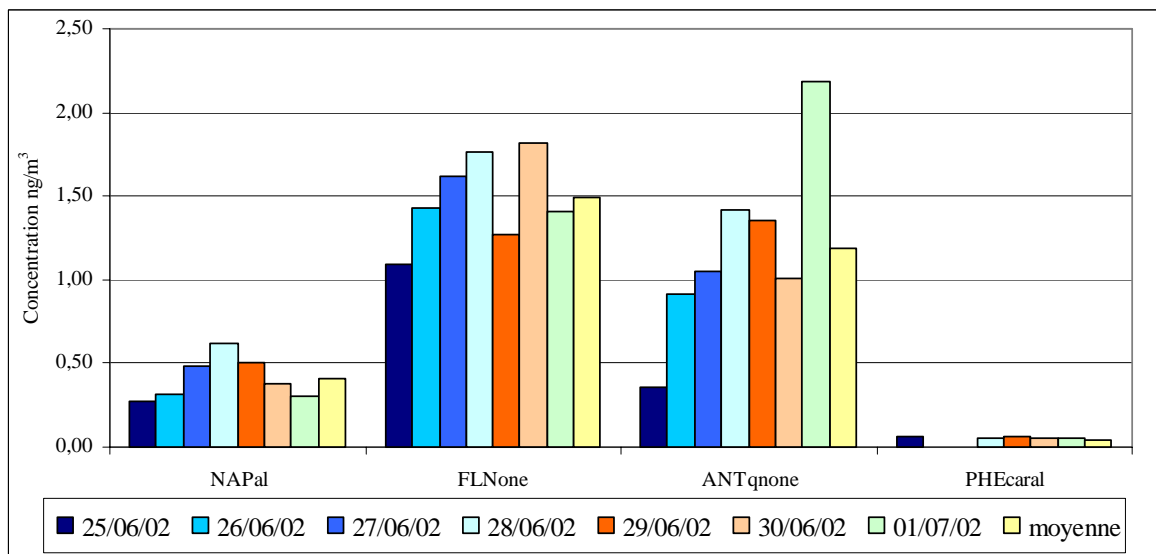
Pour ce qui est des HAP oxygénés dans le graphique 18 sont présentés les résultats obtenus pour les deux phases au Bossons et dans le graphique 19 au Clos.

On ne constate pas de différences significatives entre les différentes journées, si ce n’est peut être sur les deux sites la journée du 25 juin où l’on observe les concentrations les plus faibles.

On observe également que 77 % des HAP oxygénés se trouvent en phase gazeuse au Bossons et 71 % au Clos. Contrairement aux résultats de HAP c’est au Bossons que la phase gazeuse des HAP oxygénés est la plus importante.



Graphique 18. Résultats des HAP oxygénés totaux au Bossons (Air APS)



Graphique 19. Résultats des HAP oxygénés totaux au Clos (Air APS)

Une fois de plus la mise en commun des résultats avec ceux des deux laboratoires universitaires nous permettra de mieux exploiter des résultats.

4.3.3 Comparaison des résultats entre le Bossons et le Clos

Sur le tableau 4, sont présentés les moyennes des HAP et HAP oxygénés totaux obtenus au Bossons et au Clos.

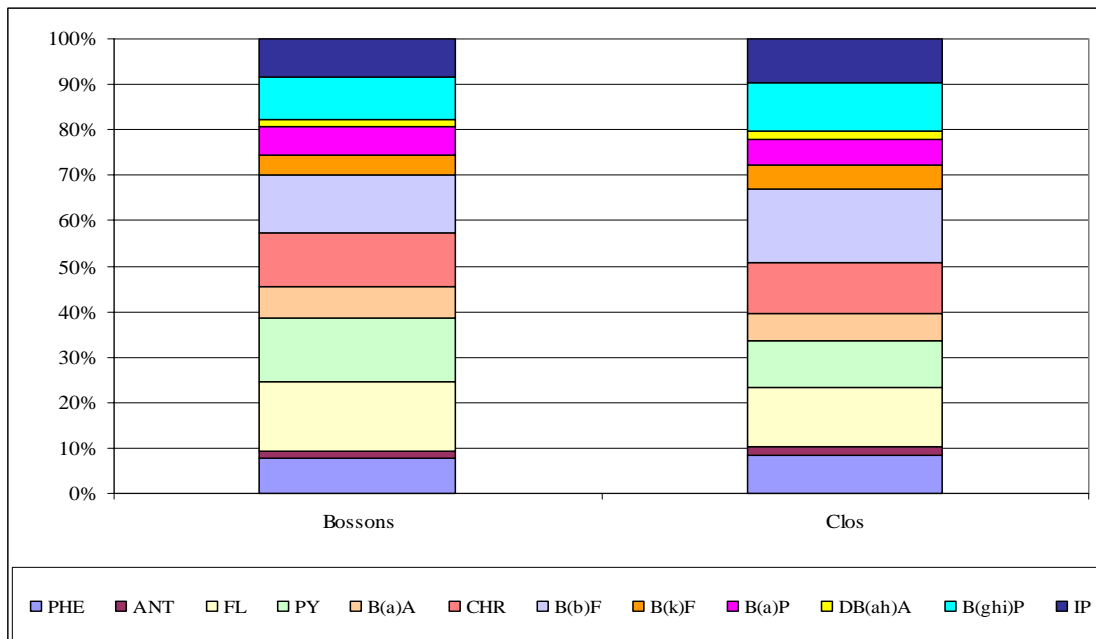
	Bossons	Clos		Bossons	Clos
NAP	0,29	0,29	B(k)F	0,14	0,10
AC	0,25	0,60	B(a)P	0,20	0,11
FLN	1,23	2,32	DB(ah)A	0,05	0,03
PHE	4,36	5,61	B(ghi)P	0,31	0,21
ANT	0,27	0,17	IP	0,27	0,19
FL	2,36	1,82		11,99	12,84
PY	1,71	1,03	NAPal	0,37	0,41
B(a)A	0,28	0,15	FLNone	1,47	1,49
CHR	0,42	0,29	ANTqnone	0,95	1,18
B(e)P	0,39	0,24	PHEcaral	0,09	0,06
B(b)F	0,42	0,32		2,88	3,14

Tableau 4. Comparaison entre le Bossons et le Clos

On observe qu’aussi bien les HAP que les HAP oxygénés, sont légèrement majoritaires sur le site du Clos.

Les concentrations observées restent faibles et pour ce qui est du B(a)P très en dessous de la valeur cible de la future directive Européenne.

En ce qui concerne les profils des HAP particuliers, ils sont très similaires avec une contribution légèrement plus importante de l’IP et le B(ghi)P au Clos, ce qui laisse penser à une plus forte contribution des véhicules à essence.



Graphique 20. Profil moyen pour les HAP particuliers au Bossons et au Clos

4.4 SITE DE FOND (ORAMIP)

La campagne de prélèvement a été effectuée du 19 septembre (jeudi) au 25 septembre 2002.

Pour réaliser des prélèvements sur un site de fond, nous avons choisi une station de l'ORAMIP, régionale et nationale, appartenant au réseau de Mesures de Retombées Atmosphériques (MERA) qui est aussi utilisée par le réseau EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) au niveau Européen.

Sur la figure 2, on peut observer la station en question avec le DA-80 et les pluviomètres.



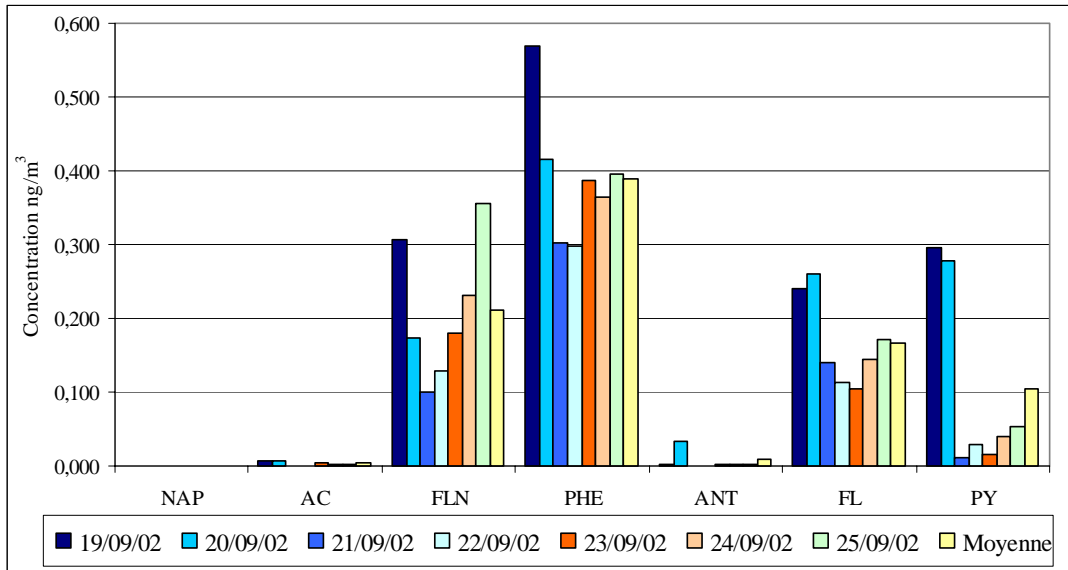
Figure 2. Station MERA de l'ORAMIP

ORAMIP nous a fait parvenir les données complémentaires mesurées sur leur station, il s'agit du NO₂, NO, O₃ et température.

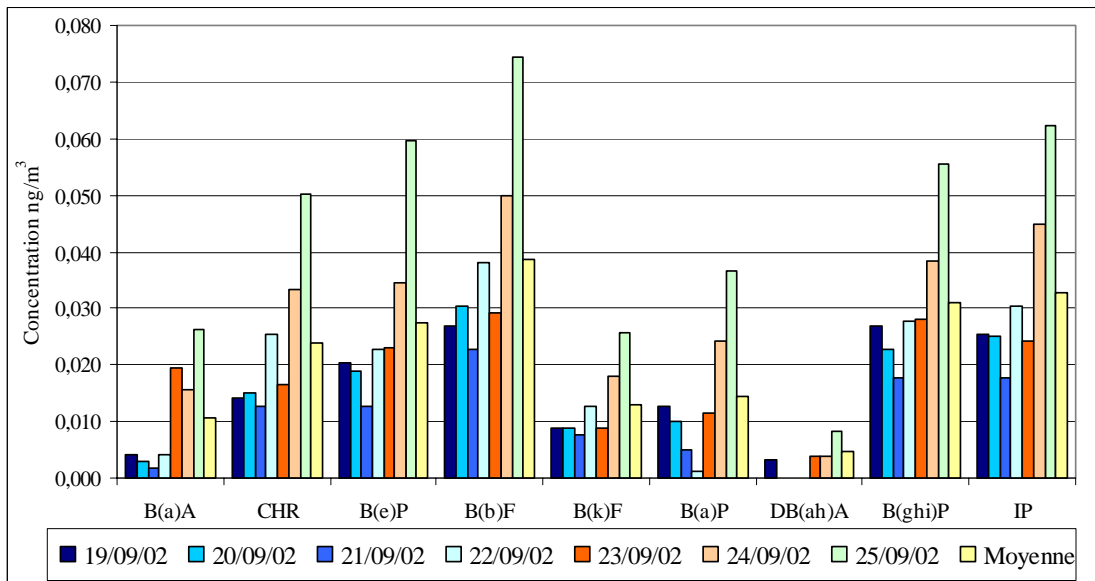
4.4.1 Résultats des HAP

Dans les graphiques 21 et 22 sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux pour toute la durée de la campagne.

On observe un maximum de concentration pour les HAP les plus volatils, les journées du 19 et 20. Ceci peut être expliqué par la présence de feux de foin vers la fin du prélèvement du 19 et le début du 20. Néanmoins, ce phénomène n'est pas visible sur les HAP particuliers (graphique 22), où l'on observe le maximum de concentration le dernier jour de la campagne.



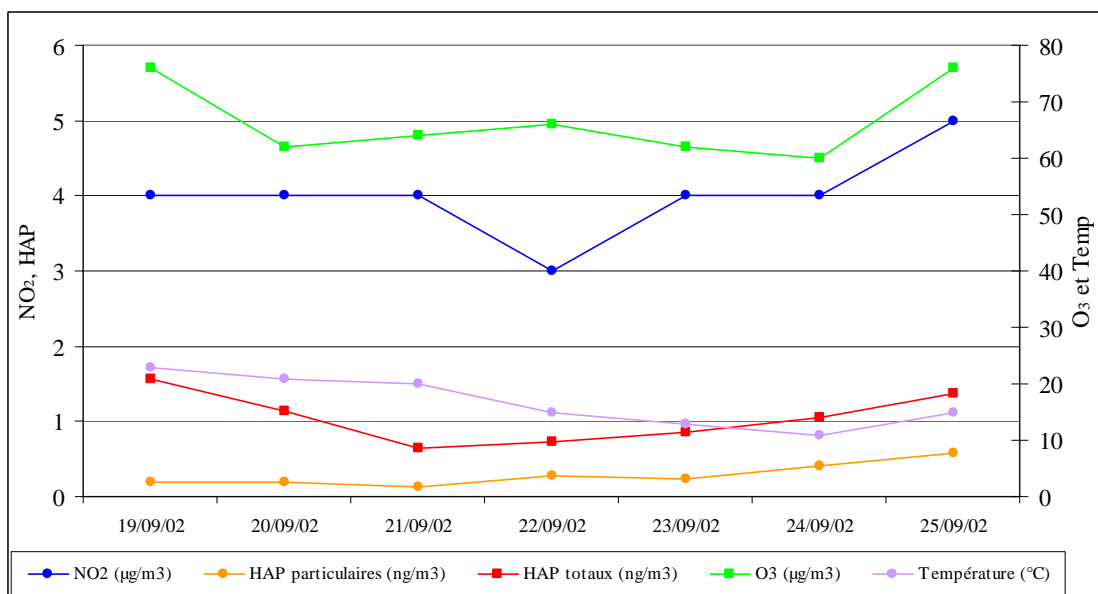
Graphique 21. Résultats des HAP totaux I sur le site de fond (ORAMIP)



Graphique 22. Résultats des HAP totaux II sur le site de fond (ORAMIP)

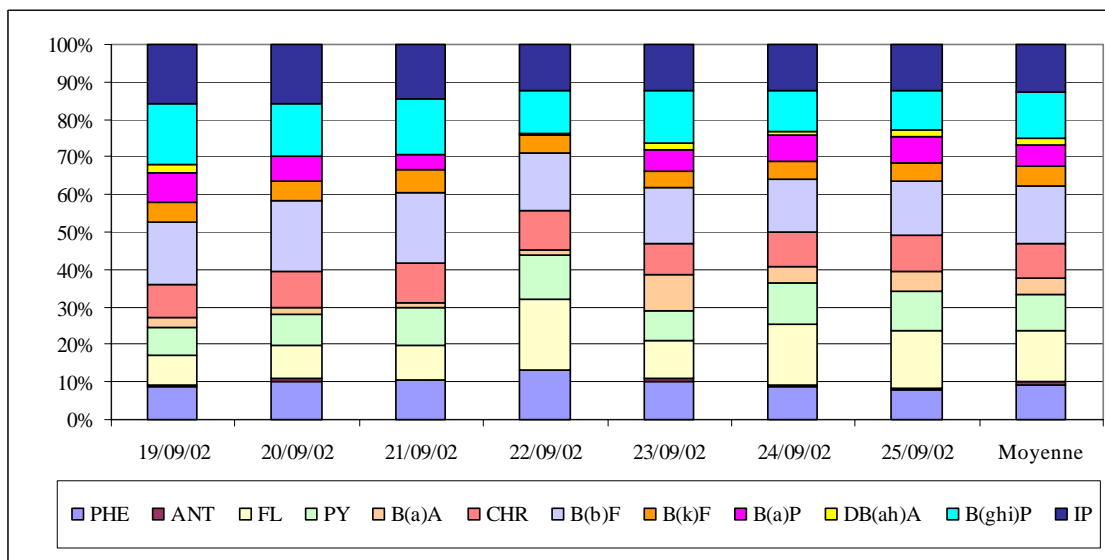
Les concentrations rencontrées sont très faibles, avec une valeur moyenne pour le B(a)P de l'ordre de 0.01 ng/m³, et identiques aux valeurs annoncés sur le « position paper » pour les HAP, en sites de fond.

Si on compare les résultats des HAP aux données fournies par l'ORAMIP (voir graphique 23). On observe une légère corrélation entre les HAP et le NO₂.



Graphique 23. Données complémentaires et HAP sur le site de fond (ORAMIP)

En ce qui concerne les profils des HAP particulaires on ne constate pas de différences significatives si ce n'est une contribution plus importante du PHE et FL le 22 septembre.

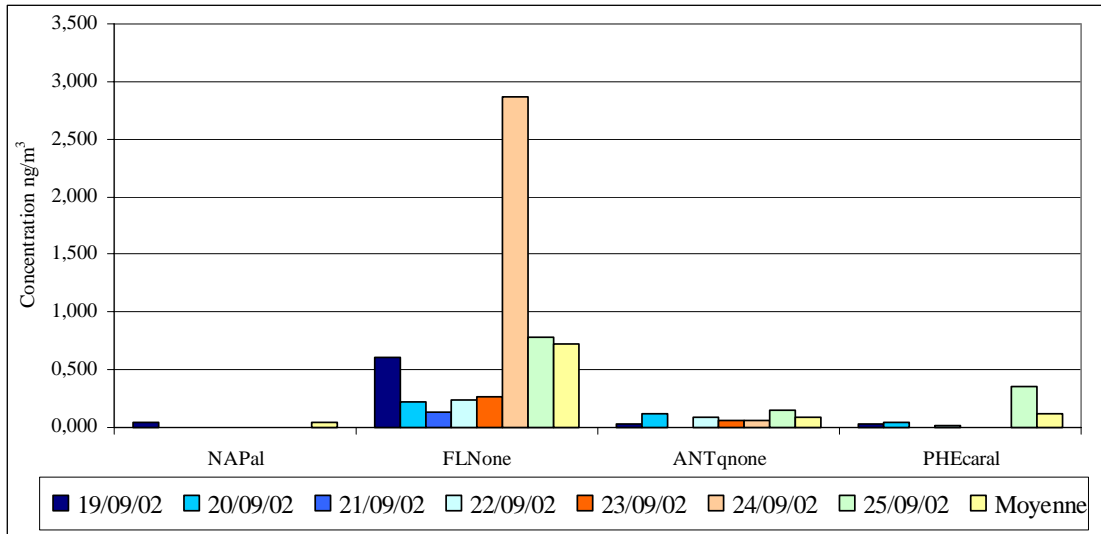


Graphique 24. Profils journaliers des HAP particulaires sur le site de fond (ORAMIP)

Pour ce qui est de la répartition gaz/particule, 78 % des HAP se trouvent en phase gazeuse pour une température ambiante de 17 °C.

4.4.2 Résultats des HAP oxygénés

Dans la figure suivante sont présentés les résultats obtenus pour les HAP oxygénés totaux durant la durée de la campagne.



Graphique 25. Résultats des HAP oxygénés totaux pour le site de fond (ORAMIP)

On observe de très faibles concentrations tous les jours sauf le 24 septembre où la concentration de fluorenone est très importante.

Pour les HAP oxygénés, 90 % des composés se trouvent en phase gazeuse.

4.5 SITE INDUSTRIEL (ATMO AUVERGNE)

La campagne s'est déroulée du 23 octobre (mercredi) au 30 octobre (mercredi) 2002. Elle a été réalisée en collaboration avec ATMO Auvergne et l'INSERM de Clermont Ferrand.

L'INSERM a profité de notre campagne de prélèvement pour tester sur le terrain des biomarqueurs moléculaires modèle animal (*Drosophila melanogaster*, dites mouches du vinaigre).

Nous avons installé les appareils autour d'une usine de carbonisation de bois qui tourne 24 heures sur 24, 7 jours sur 7.

Trois points de prélèvement ont été retenus : un sur le site de l'usine, un autre en aval de l'usine et un troisième en amont.

La totalité des résultats n'a pas encore été dépouillée et traitée. Une fois ceci effectué, il faudra comparer les résultats obtenus avec ceux du camion laboratoire d'ATMO Auvergne et de l'INSERM.

Sont seulement présentés dans ce rapport, les résultats obtenus pour les HAP et HAP oxygénés sur le site de l'usine. Lorsque tous les résultats seront traités, un rapport de synthèse sera rédigé en collaboration avec tous les partenaires.

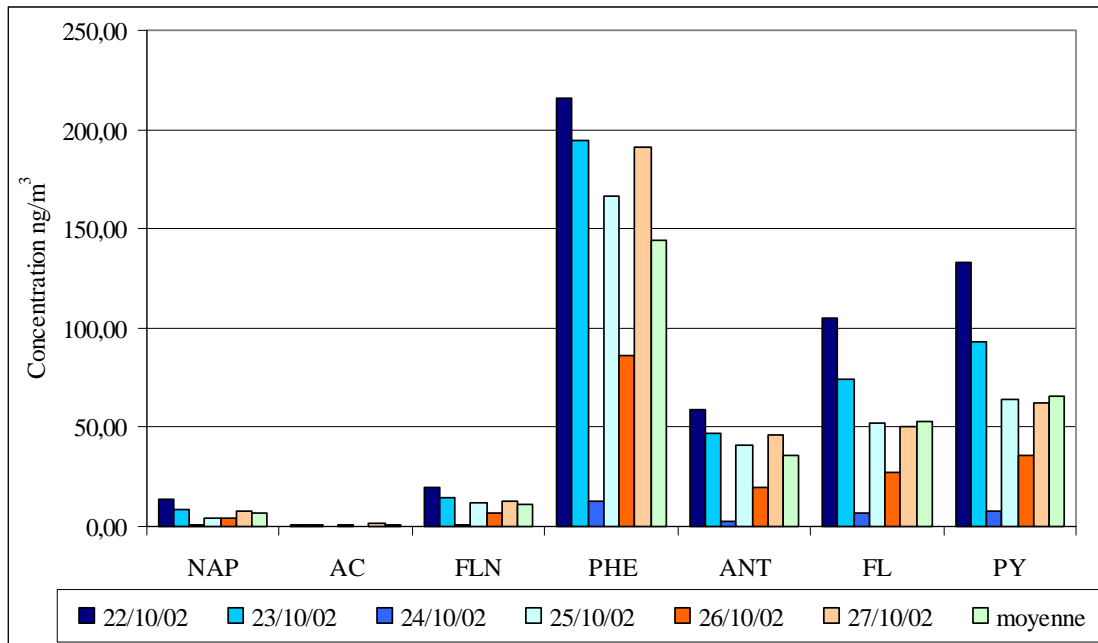
Sur la figure 3 on peut voir une photo de l'usine de carbonisation de bois.



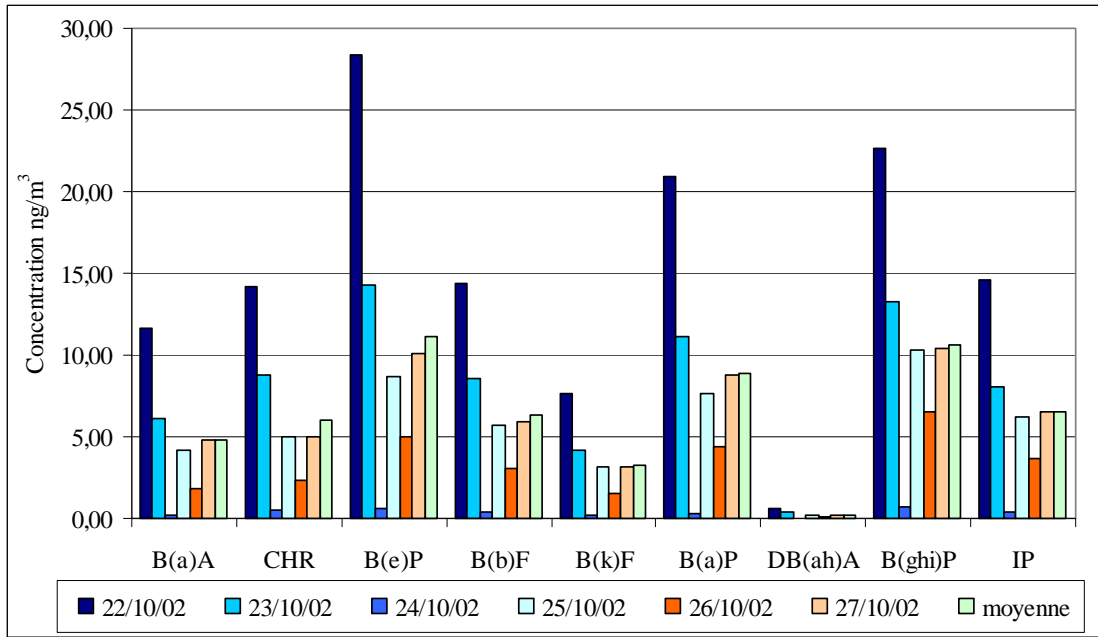
Figure 3. Usine de carbonisation de bois

4.5.1 Résultats obtenus

Sur les graphiques 26 et 27 sont présentés les résultats obtenus sur le site de l'usine pour les HAP totaux.

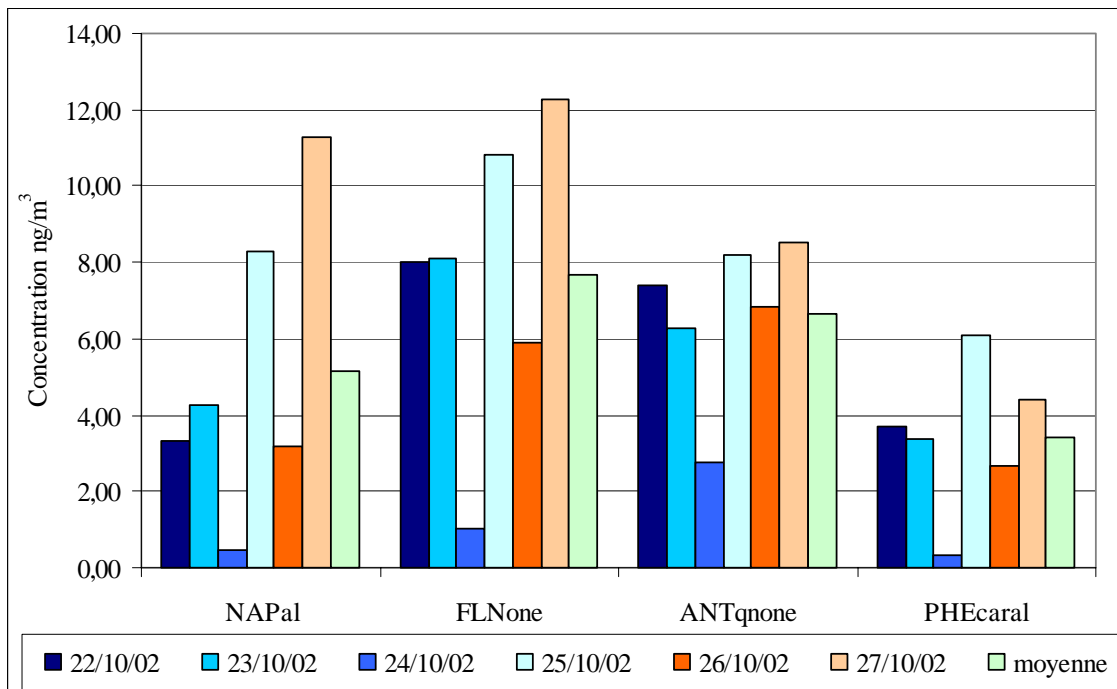


Graphique 26. Résultats des HAP totaux (I) sur l'usine (ATMO Auvergne)



Graphique 27. Résultats des HAP totaux (II) sur l'usine (ATMO Auvergne)

On constate que les concentrations observées sont très élevées et varient en fonction de la journée de prélèvement. Nous pourrions comparer ces résultats à ceux obtenus par ATMO Auvergne de façon à essayer de comprendre cette variabilité.



Graphique 28. Résultats des HAP oxygénés sur l'usine (ATMO AUVERGNE)

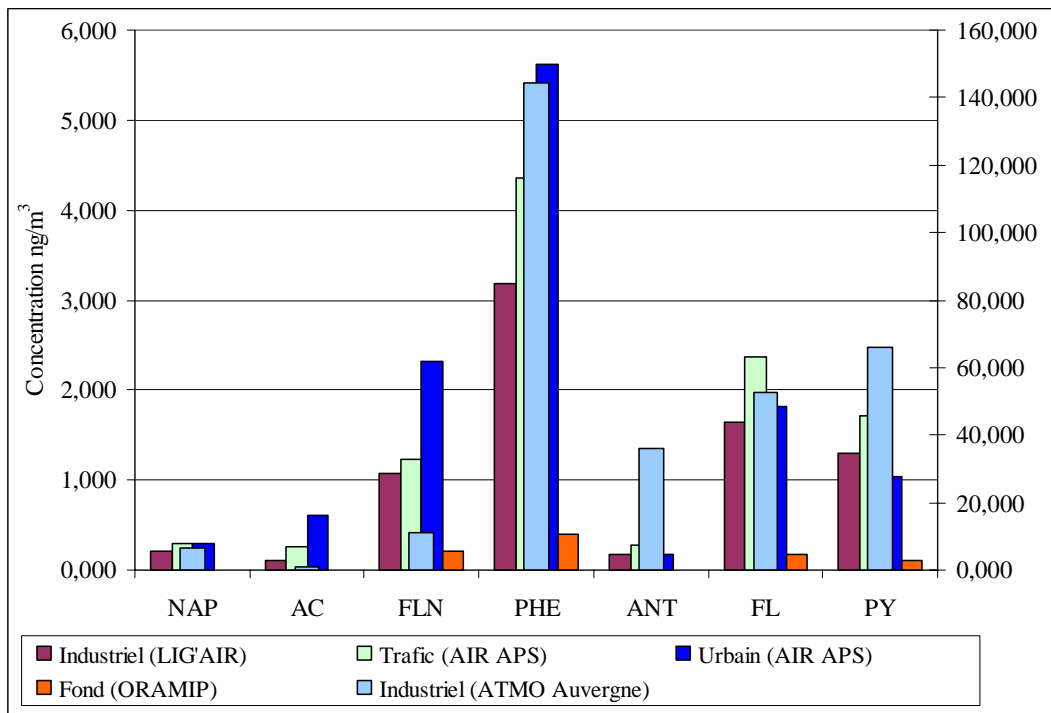
Pour les HAP oxygénés également de fortes concentrations ont été mesurées ainsi qu'une importante variabilité journalière

Les HAP se trouvent majoritairement en phase gazeuse (81 %) ainsi que les HAP oxygénés (88 %) ce qui compte tenu des faibles températures enregistrées, s'explique par la proximité de la source d'émission.

4.6 COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS POUR LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT LCSQA 2002

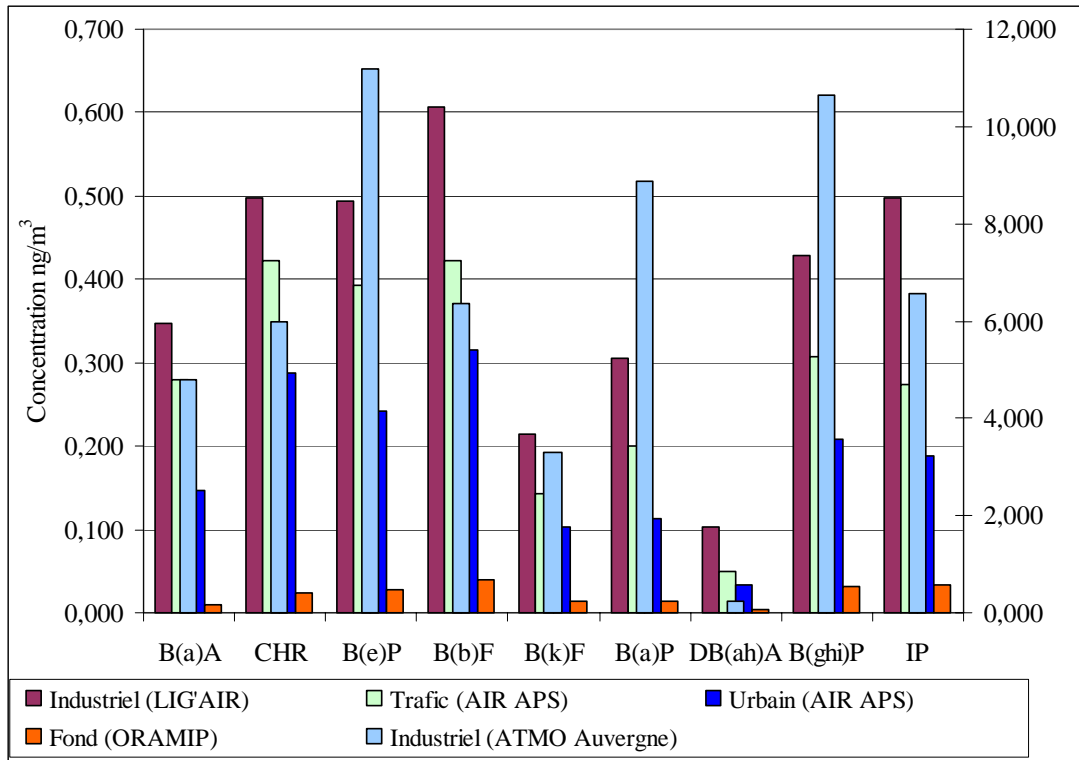
Quatre campagnes de prélèvement ont été réalisées en 2002 sur deux sites industriels (même si finalement un d'entre eux s'est avéré un bon site de fond urbain), un site de fond (site MERA) et un site trafic (en parallèle avec un site urbain).

Sur les graphiques suivants sont montrées les concentrations moyennes des HAP totaux observées pendant la durée des campagnes. Sur l'axe de droite sont représentées les concentrations obtenues sur l'usine de carbonisation.



Graphique 29. Résultats des HAP totaux (I) pour les campagnes LCSQA 2002

On observe une différence très importante entre les concentrations globales mesurées près de l'usine de carbonisation et sur les autres sites. Pour les HAP les plus volatils (mis à part le site industriel d'ATMO Auvergne) c'est le site urbain qui présente les concentrations les plus élevées suivi du site trafic, du site industriel de LIG' AIR et du site de fond.



Graphique 30. Résultats des HAP totaux (II) pour les campagnes LCSQA 2002

Pour ce qui concerne les HAP particuliers, on observe les valeurs les plus élevées pour le site industriel d’ATMO Auvergne suivi du site industriel de LIG’AIR, du site trafic et du site urbain de l’AIR APS avec les concentrations les plus faibles pour le site de fond de l’ORAMIP.

Dans l’ensemble, ces résultats sont cohérents et les concentrations ne sont pas très élevées, à l’exception du site de l’usine de carbonisation de bois.

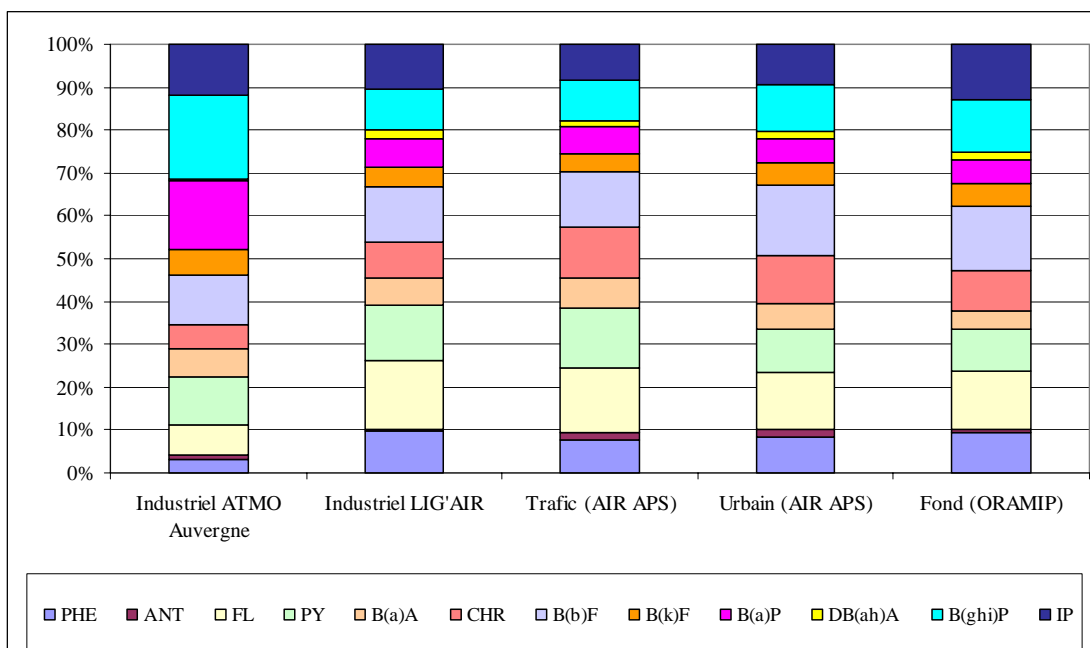
Sur le tableau 5 sont présentées les valeurs numériques des concentrations moyennes des HAP et HAP oxygénés pour chaque site de prélèvement.

On constate les faibles valeurs obtenues pour le B(a)P sur tous les sites à l’exception de l’usine de carbonisation de bois, où l’on dépasse la valeur cible en moyenne annuelle qui sera proposée dans la nouvelle directive fille Européenne.

Si on compare les profils des HAP particuliers (voir graphique 30) on constate que les profils des différents sites se ressemblent sauf pour l’usine de carbonisation de bois, pour lequel le profil est caractérisé par une forte contribution de B(a)A, IP et B(ghi)P et une faible présence des HAP les plus légers, qui se trouvent majoritairement en phase gazeuse, dû à la proximité de la source d’émission.

	Industriel (ATMO Auvergne)	Industriel (LIG' AIR)	Trafic (AIR APS)	Urbain (AIR APS)	Fond (ORAMIP)
NAP	6,586	0,208	0,287	0,294	
AC	0,758	0,109	0,252	0,599	0,005
FLN	11,157	1,064	1,228	2,322	0,211
PHE	144,415	3,188	4,363	5,612	0,390
ANT	35,905	0,181	0,271	0,166	0,008
FL	52,772	1,644	2,364	1,818	0,168
PY	65,972	1,295	1,709	1,034	0,103
B(a)A	4,799	0,348	0,280	0,147	0,011
CHR	5,982	0,498	0,423	0,287	0,024
B(e)P	11,171	0,494	0,392	0,242	0,027
B(b)F	6,356	0,606	0,422	0,316	0,039
B(k)F	3,302	0,215	0,143	0,103	0,013
B(a)P	8,872	0,306	0,200	0,113	0,015
DB(ah)A	0,240	0,102	0,050	0,034	0,005
B(ghi)P	10,627	0,428	0,307	0,208	0,031
IP	6,569	0,497	0,273	0,188	0,033
NAPal	5,135	0,262	0,370	0,411	0,038
FLNone	7,699	1,868	1,471	1,486	0,729
ANTqnone	6,659	0,640	0,949	1,184	0,083
PHEcaral	3,423	0,109	0,087	0,058	0,113

Tableau 5. Concentration moyennes des HAP et HAP oxygénés sur chaque site



Graphique 31. Profil des HAP particulières pour les différents sites

En ce qui concerne la répartition gaz/particule des HAP et HAP oxygénés, nous avons constaté l'influence de la température ambiante, avec une variation différente pour les HAP oxygénés et les HAP.

Sur le site industriel d'ATMO Auvergne cette tendance ne s'applique pas du fait de la proximité de la source d'émission et de la présence de fortes quantités de HAP émis en phase gazeuse directement.

	HAP	HAP oxygénés	Température (°C)
Industriel (LIG'AIR)	53 %	67 %	10.83
Trafic (AIR APS)	71 %	77 %	15.8
Urbain (AIR APS)	83 %	71 %	18.1
Fond (ORAMIP)	78 %	90 %	16.8
Industriel (ATMO Auvergne)	81 %	88 %	< 10 °C

Tableau 6. Pourcentage des HAP et HAP oxygénés en phase gazeuse

5. TRAVAUX EUROPEENS

Cette partie est intégrée dans le programme normalisation du LCSQA et présentée dans ce document pour mémoire.

5.1 LA DIRECTIVE FILLE EUROPEENNE RELATIVE AUX HAP

Il s'agit de la directive relative à l'arsenic, au cadmium, au mercure, au nickel, et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (Benzo(a)pyrène) dans l'air ambiant.

Une deuxième version a été envoyée aux Pays membres courant octobre 2002. Dans cette version les valeurs limites ont été remplacés par des valeurs cibles pour les 4 polluants. Les objectifs à long terme ont également disparu.

Valeur cible: un niveau fixé dans le but d'éviter davantage à long terme des effets nocifs sur la santé humaine et/ou l'environnement dans son ensemble, à atteindre dans la mesure du possible sur une période donnée.

Valeur limite : un niveau fixé sur la base des connaissances scientifiques, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine et/ou l'environnement dans son ensemble, à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser une fois atteint.

Le projet prévoit aussi que désormais ces valeurs cibles seront immédiatement applicables, ce qui veut dire que le principe de progressivité mis en place pour les valeurs limites dans le projet précédent a disparu.

Il a été demandé à l'INERIS ainsi qu'à d'autres organismes, de fournir des éléments afin de permettre au MEDD de préparer une réponse à adresser à la Commission européenne. Nous avons adressé au MEDD une note de synthèse (ref :INERIS-DRC-02-39268-AIRE n° 629/Ele) en date du 4 novembre 2002. Dans ce document, présenté en annexe 4, nous avons rappelé le démarrage de la phase pilote HAP et nous avons donné quelques résultats sur les concentrations moyennes rencontrées sur les différents sites.

Nous avons appuyé l'initiative du MEDD de maintenir le principe de progressivité dans l'application de ces valeurs cibles et nous lui avons fait part de notre souci concernant la périodicité avec laquelle les HAP supplémentaires devraient être mesurés (article 7, point 1, page 27). Ce point nous paraît flou et ambigu et mériterait une meilleure définition de la procédure à suivre qui permettrait un meilleur suivi, une harmonisation au niveau de tous les pays membres et ne laisserait pas la porte ouverte aux interprétations « libres ».

5.2 LE GROUPE CEN TC 264 WG 21

Le groupe d'experts est dirigé par M. Niessner (Allemagne) et M. Eickel (Allemagne) assure le secrétariat. Les pays représentés sont : Allemagne, Autriche, Espagne, France, Italie, Norvège, Royaume Uni, Pays Bas et Suède. Il y a aussi un représentant du JRC d'Ispra. La représentation française est assurée par l'INERIS.

L'objectif de ce groupe de travail est de proposer une méthode de prélèvement et d'analyse pour le B(a)P afin de répondre aux exigences de la future directive fille Européenne relative à As, Cd, Hg, Ni et aux HAP.

Deux réunions ont eu lieu en 2002, la première à Madrid les 18 et 19 avril et la deuxième les 16 et 17 septembre au JRC à Ispra. Les compte rendus des ces réunions sont présentés en annexe 5.

Une campagne d’inter-comparaison des méthodes d’extraction et d’analyse utilisées dans les différents laboratoires a eu lieu en mai et juin. L’INERIS a participé à cette campagne.

Différentes combinaisons de méthodes d’extraction et d’analyse ont été testées. Dans le tableau suivant sont présentés les pays participants ainsi que les différentes techniques utilisées.

Méthode d'extraction	Solvant d'extraction	Pays (méthode d'analyse)
ASE	Dichlorométhane	France (HPLC/fluor)
	Toluène	France (HPLC/fluor) , Pays Bas (HPLC/fluor), UK (GC/MS)
Micro-ondes	Dichlorométhane	Espagne (GC/MS)
	Toluène	Espagne (GC/MS)
Reflux	Dichlorométhane	Allemagne (HPLC/fluor)
	Toluène	Allemagne (HPLC/fluor)
Soxhlet	Dichlorométhane	Allemagne (HPLC/fluor), Espagne (GC/MS)
	Toluène	Allemagne (HPLC/fluor), Autriche (GC/MS), Pays Bas (HPLC/fluor), UK (GC/MS)
Ultrasons	Dichlorométhane	Italie (GC/FID)
	Toluène	Italie (GC/FID), Autriche (GC/MS)

Tableau 7. Pays participants et méthodes analytiques correspondantes pour l’inter comparaison laboratoires du groupe CEN HAP

Des échantillons liquides et solides ont été envoyés aux laboratoires participants. Les échantillons liquides ont été préparés par les Allemands (Dr. Creutzmacher, UMEG), et les échantillons solides par les Anglais (P. Coleman, AEA Technology).

- *Echantillons liquides* :
 - une solution étalon
 - un extrait d’un prélèvement réel

Echantillons préparés dans l’acétonitrile pour les laboratoires utilisant la HPLC, et dans du toluène pour ceux utilisant la CG.

- *Echantillons solides* :
 - des particules de référence
 - des morceaux d’un filtre après un prélèvement réel

Différents modèles statistiques ont été utilisés pour le traitement des données. Les données concernant les particules de référence ont été traitées d'après la norme ISO 5725. La combinaison des méthodes d'extraction et l'utilisation des différents solvants, a été effectuée par laboratoire, avec un t-test. Les différents techniques d'extraction ont été comparées entre les différents laboratoires en utilisant un E-test.

Les résultats n'ont pas encore été traités complètement (surtout pour ce qui concerne les morceaux des filtres) mais ils ne montrent pas de différences significatives entre les différents méthodes d'extraction.

Dans le tableau suivant sont présentés les écart type obtenus lors de cette campagne d'inter-comparaison.

	Ecart-type Inter laboratoire	Ecart-type de reproductibilité
Etalon liquide	3.8 %	4.6 %
Extrait	6.1 %	7.3 %
Particules de référence	5.4 %	6.9 %

Tableau 8. Ecart-types obtenus lors de la campagne d'inter-comparaison du CEN WG 21

En ce qui concerne les essais sur le terrain ils se dérouleront en 2003 et concerneront, l'Allemagne, l'Autriche, l'Espagne, la France, la Grande Bretagne et les Pays Bas.

Les appareils de prélèvement qui seront utilisés ainsi que la méthodologie n'ont pas encore été choisies, mais il s'agit d'un grand point de désaccord entre les différents pays. Il a néanmoins été décidé de prendre en compte les normes CEN 12341, concernant les PM10, ainsi que les normes ISO DIS 16362 et 12884 concernant les HAP dans l'air ambiant.

Une réunion aura lieu en janvier 2003 au JRC à Ispra pour discuter sur ce dernier point.

6. LISTE DES ABREVIATIONS

AASQA : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l’Air

AC : Acénaphthène

ACE : Acénaphthylène

ADEME : Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie

AFNOR : Association Française de Normalisation

AIR COM : Association pour l’Etude, la surveillance et la prévention de la pollution atmosphérique sur le département du Calvados

AIR NORMAND : Observatoire de la qualité de l’air

Air-APS : Air de l’Ain et des Pays de Savoie

AIRFOBEP : Association pour la surveillance de la qualité de l’air de la région de l’Etang de Berre et de l’ouest des Bouches du Rhône

AIRMARAIX : Association pour la gestion du réseau automatique de surveillance de la pollution atmosphérique dans l’est des Bouches du Rhône

AIRPARIF : Surveillance de la qualité de l’air en Ile de France

ANT : Anthracène

AREMA LM : Association pour la mise en œuvre du réseau d’étude , de mesure et d’alerte pour la prévention de la pollution atmosphérique dans la zone de Lille métropole

ASCOPARG : Association pour le contrôle et la prévention de l’air dans la région Grenobloise

ASE : Extraction accélérée par solvant

ATMO Auvergne : Association pour la mesure de la pollution atmosphérique de l’agglomération Clermontoise et d’Auvergne

ATMO Poitou-Charentes : Association Régionale pour la mesure de la qualité de l’air en Poitou-Charentes

B(a)A : Benzo(a)anthracène

B(a)P : Benzo(a)pyrène

B(b)F : Benzo(b)fluoranthène

B(e)P : Benzo(e)pyrène

B(ghi)P : Benzo(g,h,i)perylène

B(k)F : Benzo(k)fluoranthène

CG/GC : Chromatographie en phase gazeuse

CHR : Chrysène

COPARLY : Comité pour le contrôle de la pollution atmosphérique dans le Rhone

COR : Coronène

DB(ah)A : Dibenzo (a,h)anthracène
EPA : Environmental Protection Agency
FID : Détecteur à Ionisation de Flamme
FL : Fluoranthène
FLN : Fluorène
FLUO : détecteur fluorescence
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance
HVS : High Volume Sampler (préleveur grand volume)
IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer
INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
IP : Indeno(1,2,3-cd)pyrène
ISO : the International Organization for Standardization
JRC : Joint Research Centre. European Commission
LIG'AIR : Surveillance de la qualité de l'air en région centre
LVS : Low Volume Sampler (préleveur bas volume)
MEDD : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
MS/SM : spectrométrie de masse
NAP : Naphtalène
NIST : National Institute of Standards and technology
ORAMIP : Observatoire régional de l'air en Midi-Pyrénées
PE : Perylène
PHE : Phénanthrène
PM10 : matière particulaire de taille inférieure à 10 µm
PUF : Mousses en Polyuréthane
PY : Pyrène
UV : Ultra Violet

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb pages
1	Transparents présentés le 19 novembre à l'ADEME	5
2	Résultats des essais pour le calcul des taux de récupération pour les PUF avec l'ASE 300	1
3	Transparents présentés le 7 octobre à Grenoble	3
4	Note de synthèse adressée au MEDD le 4 novembre 2002 concernant l'application de la directive européenne sur les HAP.	4
5	Compte rendus des réunions du groupe CEN TC/WG 21	5

