



Laboratoire Central
de Surveillance de la Qualité de l'Air



Synthèse 2012

Métrieologie des gaz et particules

Décembre 2012



LEOZ-GARZIANDIA EVA



Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Synthèse 2012

Métrologie des gaz et particules

Décembre 2012

Eva LEOZ-GARZIANDIA (LCSQA/INERIS)

Contributeurs aux études :

LCSQA/EMD : Laurent ALLEMAN, Sabine CRUNAIRE, Benoît HERBIN, Thierry LEONARDIS, Nadine LOCOGE, François MATHE

LCSQA/LNE : Beatrice LALERE, Julie CABILLIC

LCSQA/INERIS: Alexandre ALBINET, Robin AUJAY, Nathalie BOCQUET, Laura CHIAPPINI, Anne-Sophie CLINCKE, Sébastien FABLE, Olivier FAVEZ, Aurélien GOUZY, Eva LEOZ-GARZIANDIA, Fabrice MARLIERE, Aurélien USTACHE, Stéphane VERLHAC

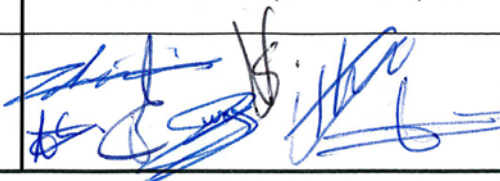
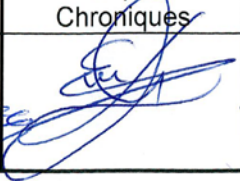
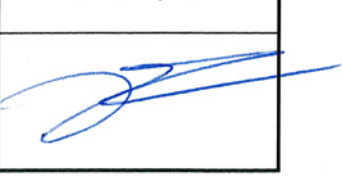
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Voir contributeurs ci-dessus dont pour INERIS : A. ALBINET, R. AUJAY, N. BOCQUET, L. CHIAPPINI, A-S. CLINCKE, S. FABLE, O. FAVEZ, A. GOUZY, F. MARLIERE, A. USTACHE, S. VERLHAC	E. LEOZ-GARZIANDIA	N. ALSAC
Qualité	Ingénieurs et techniciens des unités CIME, MILI, NOVA Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	7
2. MÉTROLOGIE DES APPAREILS DE MESURE.....	11
2.1 La mesure spécifique du NO ₂ [1].....	11
2.2 Tests sur les sécheurs des NO _x [2]	12
3. MÉTROLOGIE DES PARTICULES PM₁₀ ET PM_{2.5}	14
3.1 Suivi et optimisation de l'utilisation des TEOM-FDMS [3].....	15
3.2 Mesure des particules en suspension par absorption de rayonnement bêta [4].....	16
3.3 Suivi de l'équivalence à la méthode de référence [5, 6, 7].....	17
3.4 Suivi de méthodes alternatives [8, 4].....	21
3.5 Programme CARA [9, 10, 11, 12, 13].....	23
4. MÉTROLOGIE DU BENZÈNE, HAP ET MÉTAUX LOURDS	35
5. MÉTROLOGIE DU BENZÈNE [14, 15]	35
5.1 Surveillance des HAP [16, 17, 18].....	40
5.2 Surveillance des métaux lourds [19].....	44
5.3 Surveillance du mercure gazeux [20].....	45
6. MÉTROLOGIE DES POLLUANTS NON RÉGLEMENTÉS.....	47
6.1 Mesure des pesticides [21, 22 ,23].....	47
6.2 Mesure des particules sub-microniques [24].....	49
6.3 Nuisances olfactives. Mesure de l'ammoniac et de H ₂ S [25, 26].....	51
7. COLLABORATIONS	54
8. RAPPORTS ET PRODUITS DE SORTIE.....	55
9. PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES.....	57

1. INTRODUCTION

Les enjeux de la pollution atmosphérique, que ce soit pour la prévention ou pour la protection de la santé et de l'environnement, ont conduit le Ministère chargé de l'Environnement à structurer un dispositif national de surveillance, dans le cadre de la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) du 30 décembre 1996, conformément à la Directive européenne du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant.

Afin d'assurer la qualité et la cohérence des données et des informations délivrées par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) et d'appuyer le Ministère chargé de l'Environnement sur les aspects techniques et scientifiques dans l'élaboration et l'application de sa politique sur ce sujet, l'Ecole des Mines de Douai (EMD), l'Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS) et le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) se sont vus confier des programmes de travaux annuels, et ce dès 1991, puis dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) créé par convention le 13 décembre 2005.

En 2011, afin de développer la surveillance de la qualité de l'air, le dispositif français de surveillance a été réorganisé et le LCSQA assure désormais la coordination technique du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air.

Dans ce contexte, les travaux techniques et scientifiques réalisés par le LCSQA visent à répondre aux objectifs suivants :

- Apporter au Ministère chargé de l'Environnement un appui concernant la mise en œuvre des directives européennes ainsi que des textes réglementaires nationaux : aide à la définition des stratégies d'échantillonnage, participation aux travaux de normalisation ;
- Elaborer un référentiel national : Evaluation/validation des méthodes et élaboration des méthodologies, organisation des comparaisons interlaboratoires, participation aux travaux pour l'évaluation des incertitudes ;
- Apporter aux AASQA l'assistance et l'appui nécessaire ;
- Maintenir l'effort d'anticipation : veille scientifique et technique, études exploratoires sur de nouveaux polluants...

Ainsi, dans le cadre de la mesure des polluants réglementés et non réglementés, les travaux du LCSQA en 2012 ont porté sur :

Thème 2. Métrologie des appareils de mesure

- L'évaluation des performances des appareils pour la mesure directe du NO₂ vis à vis des appareils de référence.
- La réalisation des tests concernant le vieillissement et les performances des sécheurs NO_x

Thème 3. Métrologie des particules PM10 et PM2.5

- Le suivi du fonctionnement sur le terrain et la réalisation des travaux en laboratoire sur les appareils de mesure automatique des particules (TEOM-FDMS et jauges bêta) en vue de la mise à jour des guides méthodologiques existants ;
- La mise en place d'un dispositif national pour la vérification permanente de l'équivalence de la mesure automatique des particules ;
- La poursuite du programme « CARA » sur le territoire national, avec cette année des travaux spécifiques sur : la contribution des sources naturelle, la re-suspension en site trafic l'étude du nitrate d'ammonium et de ses précurseurs gazeux et des travaux sur l'estimation des sources par «modèle récepteur» ;
- La poursuite des travaux concernant le suivi du lévoglucosan à Grenoble et les sites ruraux nationaux.

Thème 4. Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds

- La réalisation des tests sur le terrain pour les préleveurs de benzène développés par les AASQA ;
- La mise à jour du guide méthodologique pour la surveillance du benzène et la rédaction d'un cahier de charges technique pour le développement en AASQA des préleveurs de benzène ;
- La poursuite des travaux sur la mesure du benzène par échantillonnage passif avec la réalisation d'une campagne de mesure terrain dans des conditions environnementales défavorables ;
- L'organisation d'une comparaison inter laboratoires analytique pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ;
- La réalisation des tests sur le terrain afin de vérifier la stabilité des HAP après prélèvement ;
- L'analyse des données de surveillance au niveau national pour les HAP et les métaux lourds ;
- La poursuite des contrôles qualité concernant les filtres utilisés pour la mesure des métaux lourds ainsi que leur distribution auprès des AASQA ;
- La réalisation des contrôles métrologiques sur les appareils de mesure de Hg gazeux du dispositif national de surveillance.

Thème 5. Métrologie des polluants non réglementés

- La réalisation d'un bilan des tests métrologiques réalisés par le LCSQA pour le prélèvement et l'analyse des pesticides en vue de la révision des normes de référence nationales ;
- La publication de la nouvelle liste socle nationale à l'aide de l'outil Sph'air ;
- L'aide à la mise en cohérence et l'harmonisation des mesures des particules submicroniques dans le dispositif de surveillance national accompagné d'une mise en perspective à l'échelle européenne ;
- L'étude de la complémentarité de la mesure des particules submicroniques et la mesure du « black carbon » pour le suivi de la source « automobile » ;
- La rédaction d'une note de synthèse concernant la mesure de l'ammoniac dans le contexte des nuisances olfactives.

Les référents et experts du LCSQA concernant les sujets traités dans ce rapport de synthèse sont présentés dans le tableau suivant :

Thématique	Sujet	Référent	Expert 1	Expert 2
1. Assurance Qualité	Comparaisons interlaboratoires "analyses chimiques" (HAP, Métaux Lourds, EC/OC, benzène, anions/cations...)	Tatiana Macé (LCSQA/LNE)	Stéphane Verlhac (LCSQA/INERIS)	Laurent Alleman (LCSQA/EMD)
2. Métrologie des appareils de mesure	Gaz inorganiques (SO ₂ , NO _x , CO, O ₃) – Mesure et réglementation	Eva Leoz-Garziandia (LCSQA/INERIS)	Nathalie Bocquet (LCSQA/INERIS)	Sabine Crunaire (LCSQA/EMD)
3. Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}	Particules - Métrologie et réglementation (gravimétrie/méthodes automatiques)		Olivier Favez (LCSQA/INERIS)	François Mathé (LCSQA/EMD)
	Programme CARA (caractérisation chimique des particules, études des sources)		Olivier Favez (LCSQA/INERIS)	Laura Chiappini (LCSQA/INERIS)
	Sites ruraux nationaux - Surveillance		Alexandre Albinet (LCSQA/INERIS)	Stéphane Sauvage (LCSQA/EMD)
4. Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds	Benzène – Métrologie et réglementation		Laura Chiappini (LCSQA/INERIS)	Nadine Locoge (LCSQA/EMD)
	HAP - Métrologie et réglementation		Alexandre Albinet (LCSQA/INERIS)	Stéphane Verlhac (LCSQA/INERIS)
	Métaux lourds particuliers – Métrologie et réglementation		Laurent Alleman (LCSQA/EMD)	Guillaume Labarraque (LCSQA/LNE)
	Mercure - Métrologie et réglementation		Fabrice Marlière (LCSQA/INERIS)	Nathalie Bocquet (LCSQA/INERIS)
5. Métrologie des polluants non réglementés	Pesticides - Mesure et réglementation		Fabrice Marlière (LCSQA/INERIS)	
	Particules ultrafines - Mesure et réglementation		Olivier Favez (LCSQA/INERIS)	Aurélien Ustache (LCSQA/INERIS)
	Nuisances olfactives		Sabine Crunaire (LCSQA/EMD)	Anne-Sophie Clincke (LCSQA/INERIS)

Tableau 1 : Référents et experts du LCSQA concernant les thèmes 2, 3, 4 et 5

2. MÉTROLOGIE DES APPAREILS DE MESURE

En 2012 les travaux du LCSQA concernant les polluants gazeux inorganiques réglementés se sont focalisés d'une part, sur l'évaluation des performances métrologiques de l'analyseur AS32M d'Environnement SA (appareil mesurant directement le NO₂), et d'autre part sur l'étude des sécheurs des NO_x.

En effet, la norme NF EN 14211 décrit la méthode de référence pour la mesure de NO et des NO_x par chimiluminescence. Cette méthode présente quelques inconvénients : mesure indirecte du NO₂, gestion des espèces interférentes, fiabilité des mesures lorsque les fluctuations de concentration sont brutales, etc. Pour pallier à ces inconvénients, de nouveaux analyseurs de NO₂ dans l'air ambiant permettant de réaliser des mesures directes ou non, à temps de réponse rapide et pour des très faibles teneurs sont ou seront prochainement disponibles sur le marché. Ainsi, l'analyseur de NO & NO₂ T200UP BLC d'API (déjà sur le marché) est basé sur un principe de fonctionnement similaire à celui d'un appareil par chimiluminescence (mesure de NO₂ issue d'une conversion, cette fois photocatalytique) qui amène aux mêmes questions : quelle est l'efficacité de la conversion du NO₂ en NO ? Est-elle constante dans le temps ? Quelle est la durée de vie du système de conversion ? la conversion est-elle adaptée à des fluctuations rapides et de forte amplitude comme ce qui est observé en site sous influence automobile ?...

L'étude sur les sécheurs des NO_x fait suite à l'observation, à de multiples reprises, de comportements anormaux de quelques analyseurs de NO_x lors des campagnes d'intercomparaison des moyens mobiles. L'influence du sécheur échantillon (présence ou non, efficacité de séchage variable) a été avancée comme explication. Les travaux, commencés en 2011, avaient identifié qu'un sécheur neuf n'est pas garant systématiquement d'un séchage élevé et qu'un sécheur usagé peut présenter une efficacité de séchage plus importante.

2.1 LA MESURE SPÉCIFIQUE DU NO₂ [1]

Un état de l'art le plus exhaustif possible des différentes techniques de mesure spécifique du NO₂ a permis d'identifier l'analyseur AS32M d'Environnement SA parmi les instruments applicables en mesure de la qualité de l'air, sous réserve de démonstration d'équivalence à la méthode de référence. Les critères retenus sont la possibilité de mesure directe et rapide du NO₂, avec une limite de détection de l'ordre de 1 ppb et avec un coût d'achat inférieur (ou égal) à celui d'un analyseur par chimiluminescence. L'appareil est d'ores et déjà commercialisé et fait l'objet de tests de validation au TÜV et à l'US-EPA.

Afin de tester le potentiel de cet appareil, des tests basés sur l'approbation par type des analyseurs automatiques de gaz décrits dans la norme NF EN 14211 ont été réalisés. Toutefois, les essais se sont limités aux paramètres d'influence identifiés comme les plus sensibles pour ce type de mesure : linéarité, temps de réponse, répétabilité (au zéro et au point d'échelle) et dérive à court terme. Les résultats sont en cours de traitement mais montrent d'ores et déjà la conformité des performances de l'appareil par rapport aux exigences de la norme.

Un essai de comparaison en laboratoire avec plusieurs autres analyseurs par chimiluminescence usuellement utilisés en AASQA (Thermo, série 1M et 2M d'Environnement SA) a été réalisé au LMPA (Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques) de l'Ecole des Mines de Douai ; la figure suivante illustre le comportement comparable de l'AS32M à celui des appareils traditionnels par chimiluminescence.

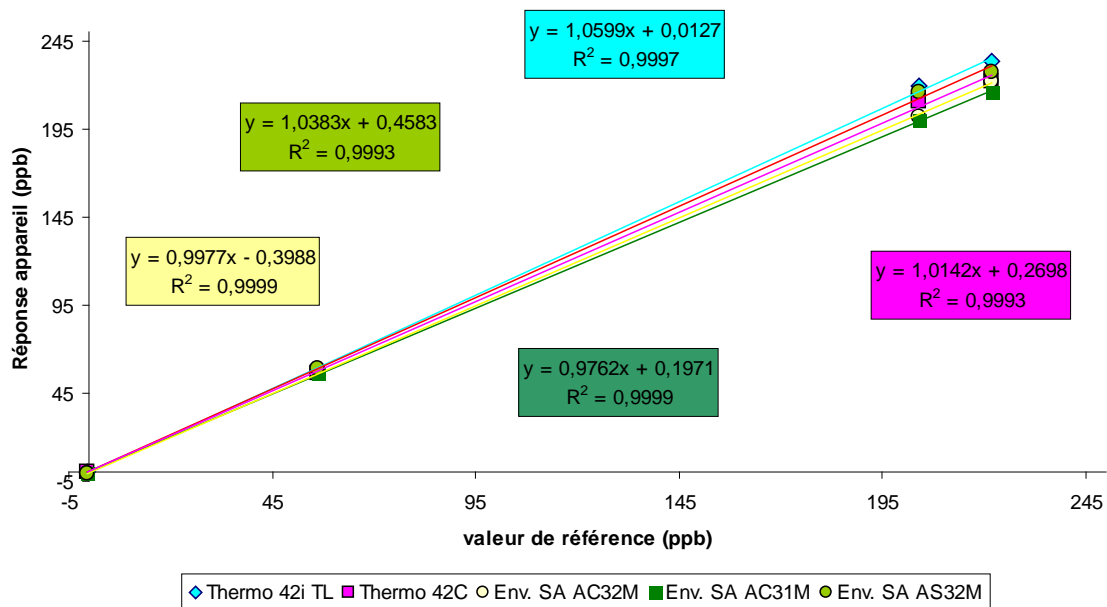


Figure 1 : Linéarité observée sur analyseurs d'oxydes d'azote lors de l'essai de comparaison effectué au LMPA des Mines de Douai

Il était également envisagé un essai sur le terrain de l'AS32M d'Environnement SA avec le T200UP Blue Light Converter d'API en station fixe (en collaboration avec Atmo Nord-Pas de Calais) en parallèle d'un appareil classique de mesure par chimiluminescence. Deux typologies différentes de sites étaient pressenties: un site de proximité trafic (Roubaix n° 11034) et un site périurbain sous influence marine (Outreau n°10032). Cet essai a été réalisé en collaboration avec Atmo Nord-Pas de Calais. Pour des raisons de disponibilités de matériel, ce test a été différé en 2013.

2.2 TESTS SUR LES SÉCHEURS DES NOX [2]

Les travaux proposés ont consisté à réaliser des tests afin de regarder le comportement des sécheurs en présence d'air zéro à des taux d'humidité de 0%, 30%, 50% et 80%. Les tests sur les sécheurs en présence de NO/NO_x à ces mêmes taux d'humidité ont été reportés en 2013.

Les tests ont été réalisés simultanément sur 3 analyseurs appartenant au LCSQA/INERIS :

- 1 analyseur THERMO Environnement type 42 C référencés MCV15206 équipé d'un sécheur d'âge indéterminé ;

- 2 analyseurs type 42i de chez THERMO SCIENTIFIC référencé MCE15313 (équipé d'une boucle de retard) et MCE15314, tous deux équipés de sècheurs d'âge indéterminé.

La mesure de l'hygrométrie a été réalisée :

- En amont des sècheurs, directement dans le réacteur avec un «hygromètre crayon» ;
- En aval des sècheurs, en introduisant une sonde d'hygrométrie dans le circuit fluide en sortie de sécheur.

La différence observée entre le profil d'un sécheur neuf et celui d'un sécheur usagé n'est pas très importante : pour un maximum de 80% d'humidité générée, l'humidité mesurée en sortie de sécheur est, au plus bas, de 22% pour un sécheur neuf alors qu'elle est de 30% pour un sécheur usagé et 40% dans le cas d'une humidité générée de 100%.

Le profil du sécheur dépend de l'analyseur sur lequel il est installé. La mise en parallèle des profils d'un même sécheur selon l'analyseur sur lequel il est installé (boucle de retard ou pas) a mis en évidence que la boucle de retard a une incidence non négligeable sur l'efficacité du sécheur (voir figures ci-dessous). Il conviendra de se rapprocher du constructeur afin de trouver une explication à ce phénomène.

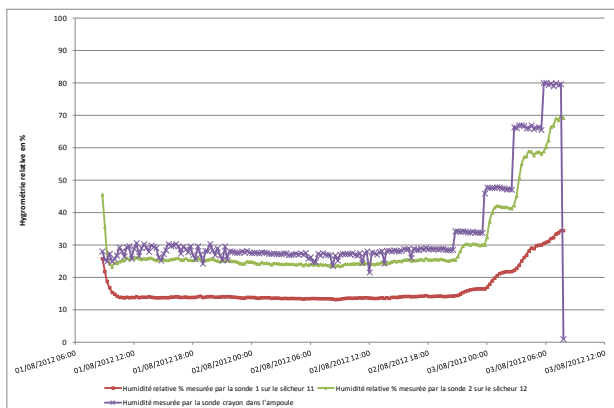


Figure 2 : Profil de réponse des sècheurs (neufs) 11 et 12 après 36h de passivation à humidité ambiante (sécheur 12 installé sur analyseur équipé d'une boucle de retard)

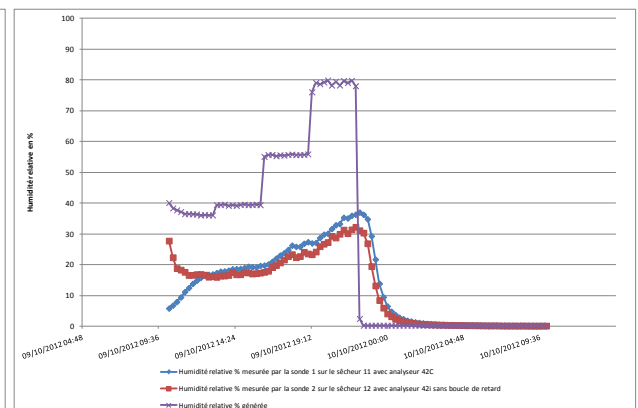


Figure 3 : Profil de réponse des sècheurs (neufs) 11 et 12 installés sur des analyseurs sans boucle de retard

L'efficacité des sècheurs varie de 40% pour la plus faible à 70% pour la plus élevée. Elle ne semble pas liée à l'âge des sècheurs. En effet, des sècheurs usagés ont une efficacité de séchage similaire à celle de sécheur neuf. Globalement, l'efficacité des sècheurs se situe entre 60 et 70%.

Compte tenu du mode de fonctionnement du sécheur, à température ambiante, le point de rosée en sortie de sécheur est limité par l'humidité du gaz entrant. Ce qui explique que l'humidité mesurée en sortie de sécheur est de l'ordre de 30% pour une humidité en entrée de 80%. La durée de vie du sécheur est dépendante de l'environnement dans lequel l'analyseur est utilisé : plus l'environnement sera chargé en polluants tels les hydrocarbures, moins la durée de vie du sécheur sera importante. Il conviendra donc de réaliser des tests sur les sécheurs annuellement afin de vérifier leur efficacité.

3. MÉTROLOGIE DES PARTICULES PM₁₀ ET PM_{2.5}

A ce jour, la stratégie de surveillance nationale des PM₁₀ et PM_{2.5} est exclusivement basée sur la mesure automatique, à l'aide de TEOM-FDMS ou de radiomètres bêta (MP101-RST et BAM 1020). Dans le cadre du déploiement et de la mise en œuvre de ces instruments (équivalents à la méthode de référence manuelle), le LCSQA est chargé du suivi et de l'optimisation de leur utilisation au sein du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. Ces travaux sont réalisés en étroite collaboration avec les AASQA et, autant que possible, avec les constructeurs et distributeurs.

De plus, à la demande de la Commission Européenne, le GT 15 du CEN/TC 264 (comité européen de normalisation) travaille actuellement à la rédaction d'une norme sur le contrôle qualité des mesures automatiques de PM, incluant le suivi en continu de l'équivalence des analyseurs automatiques de PM sous la responsabilité de chaque Etat Membre. Au vu de l'avancement du projet (nécessitant des travaux de validation réalisés dans le cadre d'un appel d'offre lancé au premier trimestre 2013 ainsi qu'une nouvelle phase de rédaction puis de soumission au Etats Membres), la publication de cette norme n'est pas à prévoir avant 2017 et le caractère contraignant de sa mise en œuvre avant 2018. Néanmoins, dans un souci d'anticipation, un processus pérenne de vérification de l'équivalence des TEOM-FDMS et jauges bêta a été initié par le LCSQA en 2011 sur plusieurs sites de mesures fixes du dispositif national.

En 2012, le LCSQA a poursuivi l'ensemble de ces actions permettant de renforcer la qualité des données PM₁₀ et PM_{2.5} et leur cohérence à l'échelle nationale.

En parallèle, les travaux du programme CARA, « caractérisation chimique des particules » mis en place depuis le début de l'année 2008 ont également été poursuivis.

Créé et géré par le LCSQA en réponse au besoin de compréhension et d'information sur l'origine des épisodes de pollution particulaire mis en évidence par les pics de PM₁₀ du printemps 2007, ce dispositif aujourd'hui pérenne, fonctionne en étroite collaboration avec les AASQA mais également ponctuellement avec des laboratoires universitaires (LGGE, LCME, LCP-IRA...).

Il est basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules atmosphériques prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. Il a comme objectifs initiaux de :

- Déterminer les principales sources de PM tant en « situation normale » que lors des épisodes de pollution ;
- Améliorer le modèle CHIMERE en comparant les mesures aux sorties de modèles, permettant une meilleure anticipation des épisodes de fort dépassement des valeurs limites en PM₁₀ (et PM_{2,5}).

Aujourd'hui, ce programme vise également à assurer une veille technologique et scientifique sur les meilleurs techniques instrumentales et résultats disponibles pour répondre aux exigences européennes en matière d'information au public et de mise en œuvre de plans d'actions efficaces.

3.1 SUIVI ET OPTIMISATION DE L'UTILISATION DES TEOM-FDMS [3]

Depuis le 1er janvier 2007, un nombre croissant de TEOM-FDMS (environ 400 à fin 2012) est utilisé en routine sur l'ensemble du territoire pour la surveillance des PM₁₀ et des PM_{2,5} en vue du respect de la directive européenne sur la qualité de l'air. Cette densification du parc s'accompagne, pour une grande majorité d'AASQA, de difficultés dans la mise en œuvre quotidienne de ces instruments, chronophages et présentant fréquemment des défauts de conception et des fragilités matérielles. En effet, si l'utilisation des anciennes versions, constituées du TEOM 1400 et du FDMS 8500, semble aujourd'hui assez bien maîtrisée, la mise en œuvre des nouvelles versions 1405-F et 1405-DF reste encore problématique.

Dans ce contexte, le LCSQA/INERIS travaille avec les AASQA à l'optimisation des protocoles d'assurance qualité des données produites en construisant une approche QC/QA basée sur celle décrite dans les normes utilisées pour la mesure des polluants gazeux inorganiques (O₃, NO_x, SO₂, CO). Ce travail se concrétise notamment par la mise à jour d'un guide pour l'utilisation du TEOM-FDMS. Ce guide sera révisé en 2013 sur la base d'échanges et de retours d'expériences, dont certains réalisés en 2012 et présentés dans le rapport de 2012. Ces retours d'expériences permettent également la remontée et la centralisation d'informations et de demandes auprès du distributeur français (Ecomesure) et du constructeur (Thermo Scientific).

En particulier, une étude réalisée en partenariat avec Atmo Champagne-Ardenne a porté sur l'impact du dépassement de la valeur de -4°C sur la température du point de rosée échantillon, montrant que ces conditions d'utilisations « limites » pouvaient engendrer des surestimations significatives de la concentration en PM (Figure 4). Ces résultats suggèrent la nécessité de renforcer le critère d'action fixé pour ce paramètre de suivi du sécheur.

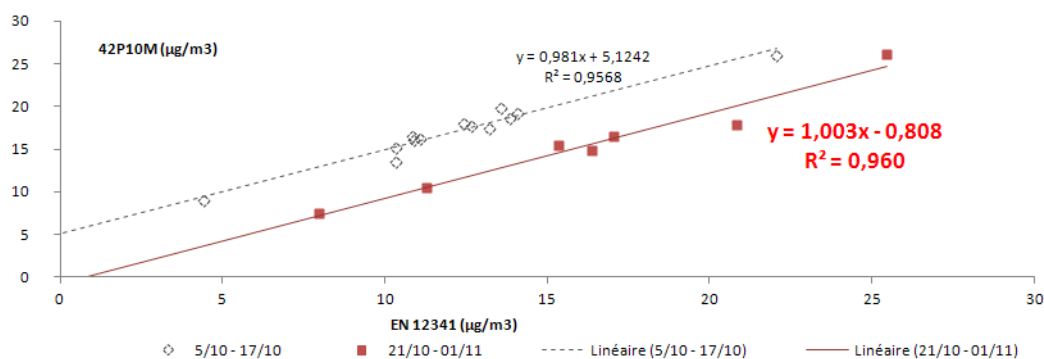


Figure 4 : Comparaison à la méthode de référence de mesures journalières réalisées par un TEOM-FDMS avant changement de sècheur (losanges blancs, températures de point de rosée échantillons d'environ -3°C) et après changement de sècheur (carrés rouges, températures de point de rosée échantillons d'environ -15°C).

Il est également rappelé et démontré l'importance de l'isolation des lignes et du soin à porter lors de la réalisation des opérations de maintenances (préventives et curatives).

Enfin, les travaux de 2012 ont également permis le recensement de problèmes (et, le cas échéant, de solutions techniques) fréquemment rencontrés avec la version 1405 des TEOM-FDMS.

3.2 MESURE DES PARTICULES EN SUSPENSION PAR ABSORPTION DE RAYONNEMENT BÉTA [4]

En 2012, les actions concernant la poursuite du programme QA/QC pour les jauges radiométriques MP101M-RST se sont poursuivies en lien avec le fournisseur et les AASQA :

- rédaction de procédures de test pour le suivi des principaux paramètres de fonctionnement,
- recensement et analyse des dysfonctionnements pour proposition de solutions via l'organisation d'une journée d'échanges avec le constructeur le 24/10/12 (en lien également avec les résultats de suivi de l'équivalence, cf. § 3.3).

Un guide de bonnes pratiques d'utilisation de QA/QC a été élaboré, destiné à être la base d'un programme QA/QC pour l'utilisation en AASQA de la jauge MP101M, à l'instar de celui développé pour le TEOM-FDMS et ses évolutions. L'approche adoptée s'apparente à celle utilisée dans les normes EN pour la mesure des gaz dans le cadre des préconisations en assurance qualité / contrôle qualité en continu pour les utilisateurs sur le terrain : à un paramètre jugé « pertinent » est associée sa périodicité de contrôle, l'outillage nécessaire et une fiche ou procédure spécifique (au total une vingtaine de points sont couverts).

Outre la mise à jour de ce guide sur la base du retour d'expérience des AASQA, un travail similaire sera à accomplir à partir de 2013 pour la jauge BAM 1020 de la marque Met One, dont le nombre augmente dans le parc instrumental français (une quarantaine fin 2012)

3.3 SUIVI DE L'ÉQUIVALENCE À LA MÉTHODE DE RÉFÉRENCE [5, 6, 7]

Dans la continuité des travaux démarrés en 2011, le LCSQA a organisé et participé en 2012 aux essais de comparaison multi-instruments de mesure PM réalisés :

- En collaboration avec ATMO-Nord-Pas de Calais, sur le site d'observation de Dorignies de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), du 18 janvier et le 19 avril 2012. Les appareils présents étaient : une jauge bêta BAM 1020 (LCSQA/EMD), une jauge bêta MP101M-RST avec compteur CPM (LCSQA/EMD), et deux analyseurs de particules TEOM-FDMS « ancienne génération » : TEOM 400AB + FDMS 8500c (Atmo Nord Pas de Calais et LCSQA/INERIS) ;
- En collaboration avec Air Lorraine sur la station de Metz Borny (urbain) du 28 janvier au 9 mars 2012 : avec une jauge bêta MP101M-RST et un TEOM-FDMS de type 1405-F.
- En collaboration avec Air Lorraine sur la station de Metz-Autoroute (proximité automobile) du 12 mai au 14 août 2012, avec le même type d'instruments.
- En collaboration avec AIRPARIF, sur le site rural de Frémainville (Nord-Ouest de la région IdF), de fin 2011 à l'automne 2012. Les mesures réglementaires effectuées par TEOM-FDMS (ancienne génération) ont pu être comparées à la méthode de référence une quinzaine sur deux pour l'ensemble de cette période.

Pour chacune de ces campagnes, les prélèvements sur filtre et mesures gravimétriques ont été réalisés selon la norme NF EN 12341, à l'aide de préleveurs de marque Leckel (SEQ 47/50) ou FAI (Hydra) fonctionnant à un débit de 2,3 m³/h et avec des filtres en PTFE.

L'ensemble des mesures automatiques ont été comparées aux mesures de référence selon les recommandations du groupe de travail WG15 du CEN/TC 264 (cf. Spécification Technique TS 16450 sur les méthodes automatiques de mesure de PM, en cours d'élaboration) et en utilisant le protocole de traitement de données élaboré par le RIVM en complément du guide Européen de démonstration d'équivalence¹.

Pour le TEOM-FDMS (Thermo), un premier bilan a pu être réalisé en considérant l'ensemble de la série de données obtenues en 2011 et 2012. La régression linéaire orthogonale (permettant de comparer mesures automatiques et méthode de référence) indique une pente de 0,96 et une ordonnées à l'origine de 2,5 (Figure 5). Compte tenu des incertitudes relativement faibles associées à ces deux valeurs, elles sont à considérer comme significativement différente de 1 et 0.

¹ Disponibles sur le site: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/assessment.htm>

Ainsi, une correction systématique des résultats obtenus par TEOM-FDMS pourrait permettre une amélioration globale des exercices de comparaison avec la méthode de référence. Néanmoins, ce type de correction engendrerait une augmentation de l'incertitude relative élargie (13,8% au lieu de 13,0% sans correction). De ce fait, et comme préconisé par la TS 16450, il est jugé ici inadéquat d'appliquer une fonction de correction aux mesures par TEOM-FDMS. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent une incertitude relative élargie globale comprise entre 10 et 15%, gamme pour laquelle la TS 16450 préconise la réalisation du suivi d'équivalence sur un minimum de 3 sites caractéristiques des différentes conditions d'utilisation au sein du dispositif.

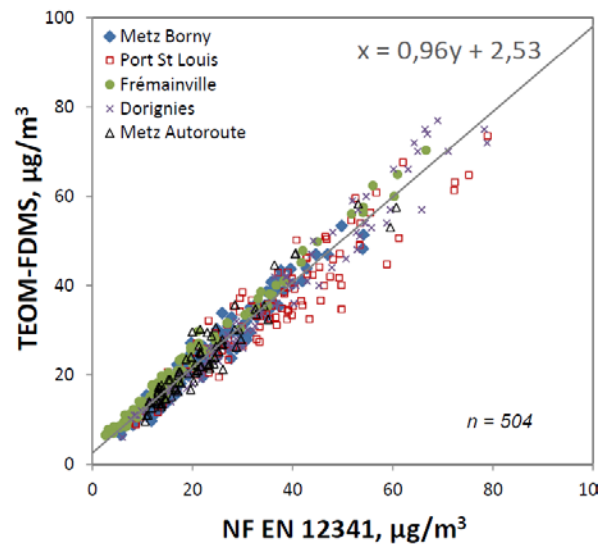


Figure 5 : Régression linéaire orthogonale obtenue par regroupement des différentes campagnes 2011-2012

Pour la jauge bêta de type MP101M-RST (Environnement SA), des résultats contradictoires ont été obtenus sur les sites de Metz et Dorignies. Sur ce dernier, il a été constaté une surestimation globale de l'ordre de 20% par rapport à la méthode de référence (Figure 6), ainsi qu'une incertitude élargie supérieure à 30% pour cette série de données. Ces mauvais résultats restent malheureusement à ce jour encore inexplicables.

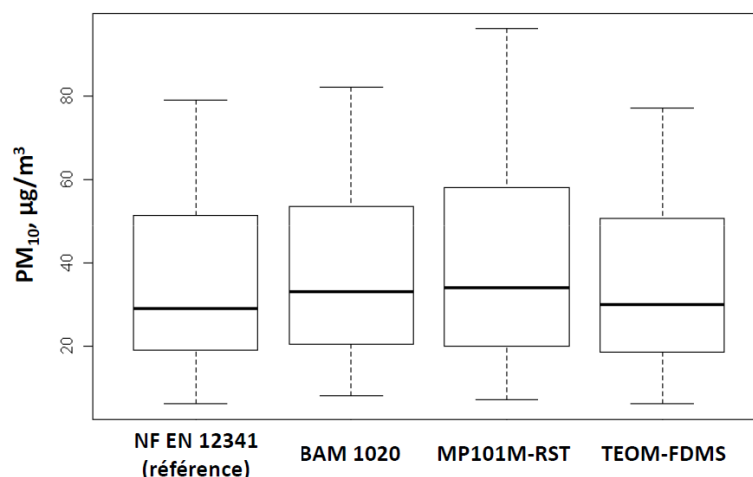


Figure 6 : Campagne de Dorignies 2012: « boîte de dispersion » des mesures réalisées simultanément à l'aide des quatre techniques de mesure homologuées pour les PM_{10}

A l'inverse, pour les campagnes de Metz-Borny, la mesure réglementaire par jauge bêta MP101M-RST sous-estime significativement les concentrations de PM_{10} en conditions hivernales (Figure 7). Tout au long de l'année 2012, différents tests et échanges ont été réalisés avec les AASQA (en particulier Air Lorraine) et la société Environnement SA afin d'identifier et de corriger les raisons de ces sous-estimations, pouvant aller jusqu'à 50% en début de printemps et suspectées par certaines AASQA depuis plusieurs années.

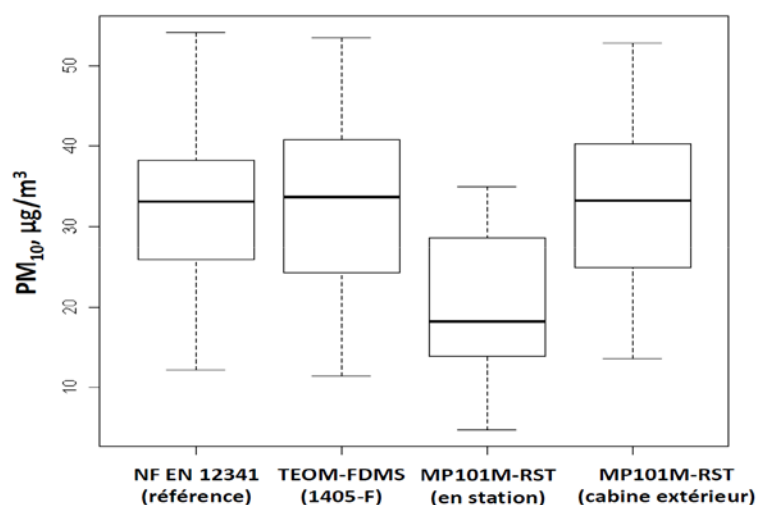


Figure 7 : Campagne de Metz-Borny hiver 2012: « boîte de dispersion » des mesures réalisées simultanément à l'aide de techniques de mesure homologuées pour les PM_{10}

Il est rappelé ici que les différentes campagnes de démonstrations d'équivalence du MP101-RST réalisées en 2005 et 2006 en France, Belgique et Italie avaient porté sur des jauges radiométriques installées en caisson extérieur avec des lignes RST d'une longueur de 1m. A Metz-Borny, comme pour la plupart des sites du dispositif national, le MP101M-RST est installé en station avec une ligne RST de longueur d'environ 2m.

Ainsi, cette modification de conditions d'utilisation (par rapport à la démonstration d'équivalence) semble engendrer une modification significative des performances globales de l'analyseur. En particulier, cette sous-estimation semble être liée à une perte de matière semi-volatile dans la ligne d'échantillonnage lorsque l'instrument est utilisé en station, le même type d'instrument utilisé en caisson extérieur ne présentant pas de fortes déviations par rapport à la méthode de référence lors de la même campagne de Metz-Borny (Figure 7).

Des essais complémentaires réalisés par Air Lorraine entre mars et mai 2012 montrent par ailleurs un accord satisfaisant entre des mesures réalisées avec un MP101M-RST en caisson extérieur et un MP101M-RST (conduit de 1m) placé en station ($y=0,98x-2,02$). A la suite de ces essais, il semble donc que la longueur chauffée du conduit influence la perte de matière semi-volatile par évaporation. Pour s'en assurer, des essais supplémentaires (non prévus au programme 2012 et ayant empiété sur les travaux de la fiche « dopage PM ») ont été menés par le LCSQA/INERIS à la station de Creil-Faïencerie (Atmo Picardie) à l'été 2012.

Ces essais ont consisté à enrichir de l'air ambiant avec des particules semi-volatiles (nitrate et chlorure d'ammonium) ou d'autres sels non volatiles (ex : sulfate d'ammonium) afin de tester la réponse de différents dispositifs en fonction de la composition du mélange de particules. Ces essais confirment la perte de matière semi-volatile au sein d'une sonde RST chauffée sur 2m, et, à l'inverse, une possible surestimation engendrée dans le cas d'une absence totale de chauffage pour des taux de HR élevés. Ils semblent par ailleurs indiquer qu'une solution basée sur un conduit RST de 2m chauffé uniquement sur 1m (comme dans le cas des instruments testés lors des démonstrations d'équivalence) est satisfaisante pour éviter la perte des fractions semi-volatiles.

A la demande du LCSQA, Environnement SA a également procédé à des essais (confirmant les hypothèses et résultats avancés ci-dessus) et proposé une procédure de mise à jour des instruments utilisés en AASQA afin de revenir à une configuration comparable à celle évaluée lors des campagnes de suivi d'équivalence de 2005 et 2006. Cette procédure a été distribuée aux AASQA fin 2012. Néanmoins, les premiers résultats obtenus début 2013 indiquent la nécessité d'optimiser encore cette procédure afin d'assurer un asservissement aussi fin que possible de la régulation du chauffage de la ligne RST. Cette optimisation devra être réalisée avant fin du premier semestre 2013.

Enfin, l'analyseur de type BAM 1020 (MetOne), homologué début 2012 pour PM₁₀ et PM_{2,5}, a pu être comparé à la méthode de référence au cours des campagnes de Metz-Borny et Dorignies 2013. Si le nombre de points de comparaison n'est pas assez élevé à ce jour pour pouvoir satisfaire aux exigences de la TS 16450, les résultats obtenus confirment, en l'état, un comportement globalement satisfaisant du BAM 1020 pour la mesure réglementaire des PM au sein du dispositif national.

L'ensemble des résultats obtenus en 2012 incite au renforcement d'un programme pérenne de suivi d'équivalence cohérent à l'échelle nationale, incluant également les PM_{2,5} ainsi que l'application de guides méthodologiques nationaux répondant aux exigences européennes en matière de fréquences de maintenances et de contrôles qualité des données.

3.4 SUIVI DE MÉTHODES ALTERNATIVES [8, 4]

De manière prospective, le LCSQA évalue les performances d'appareils de mesure présentant potentiellement un intérêt pour la mesure réglementaire ou indicative des PM, mais non homologués à ce jour. En 2012, deux instruments ont en particulier pu être testés : le FIDAS 200 (de la société PALAS) et le CPA (de la société Environnement SA).

➤ **Retour d'expérience sur l'utilisation d'un indicateur optique FIDAS - Campagne 2012 à Douai-Dorignies [8] :**

Un analyseur en temps réel de poussières pour la détermination granulométrique des poussières en suspension de type FIDAS 200 (de marque PALAS® et distribué en France par la société Ecomesure) a été testé par le LCSQA parallèlement à la campagne de suivi de l'équivalence des appareils de mesure automatique homologués en PM₁₀ lors de la campagne 2012 à Douai-Dorignies (cf. 3.3).

Il est à noter qu'aucun appareil de type « indicateur optique » n'est à ce jour homologué par la Commission de suivi « particules » du dispositif national de surveillance pour la mesure réglementaire des PM. Ainsi, cette technique instrumentale ne peut être envisagée, à l'heure actuelle, que comme mesure indicative des PM sur l'ensemble du territoire national.

Au vu des résultats obtenus à Dorignies, le FIDAS 200 présente un comportement assez satisfaisant par rapport à la méthode de référence, avec des coefficients de corrélation de 0,98 et 0,95 respectivement en PM₁₀ et PM_{2.5}. Cependant, une sous-estimation globale de l'ordre de 20% sur les PM₁₀ et de 10% en PM_{2.5} est observée. Ces données ont été soumises au constructeur (société PALAS). Ce dernier a détecté un écart d'étalonnage se traduisant par un décalage granulométrique. Il a alors proposé une correction *a posteriori* des données, permettant une amélioration significative des concentrations en PM₁₀, mais engendrant alors une surestimation des concentrations en PM_{2.5} (Figure 8).

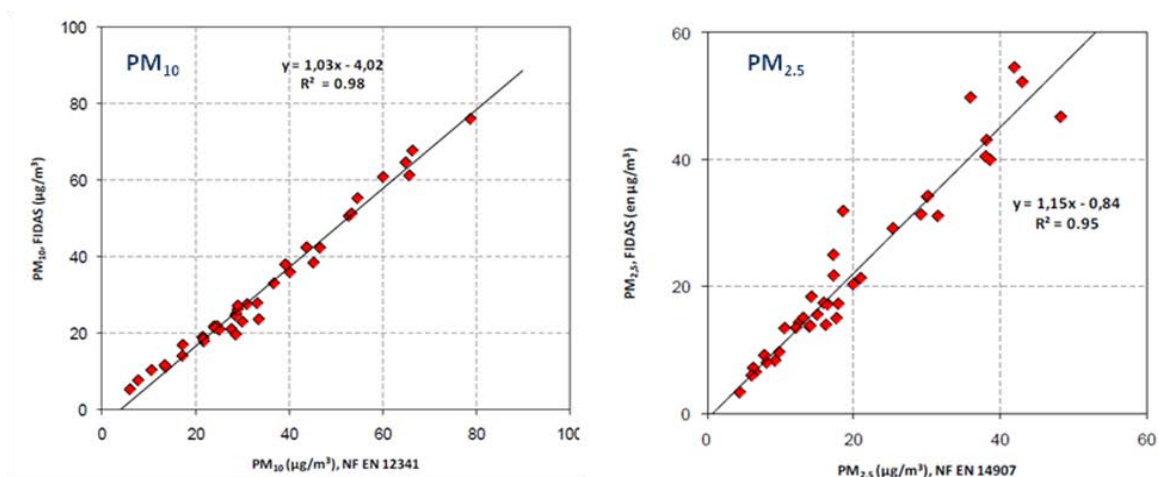


Figure 8 : Comparaison à la méthode de référence de mesures journalières de PM_{2.5} et PM₁₀ à l'aide d'un FIDAS 200, après ajustement proposé par le constructeur pour pallier à une déviation de calibration en cours de campagne (Dorignies hiver 2012, cf. 3.3)

Par retour d'expérience et après échange avec le distributeur français (société Ecomesure), il est ainsi recommandé de procéder à un étalonnage mensuel ou, a minima, avant toute nouvelle campagne de mesures, plutôt qu'à un étalonnage annuel comme initialement préconisé par le constructeur.

Les résultats obtenus à ce jour pour le FIDAS 200 sont encourageants concernant son utilisation pour une mesure indicative. Concernant la mesure réglementaire, il convient de poursuivre les tests d'évaluation et d'attendre les résultats des tests d'équivalence actuellement en cours de réalisation au TÜV Rheinland. Soulignons également que la mesure optique est, par essence, soumise à l'application d'une fonction d'ajustement dépendant de la nature des particules mesurées et nécessitant des comparaisons régulières à la méthode de référence dans une optique de respect d'une incertitude relative élargie inférieure à 25%.

➤ **Retour d'expérience sur l'utilisation du CPA [4] :**

Environnement SA a développé en collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace du CNRS (LPC2E d'Orléans) un analyseur de particules en suspension dans l'air ambiant entièrement basé sur la technique optique (néphélométrie), donnant des informations en continu et simultanément sur la concentration et la taille des particules (TSP, PM₁₀, PM_{2.5} & PM₁). Il donne également des informations sur la nature des particules (classement par « famille chimique » de particules : saline, carbonée, minérale, aqueuse) améliorant ainsi la conversion de la concentration en nombre (comptage) en concentration massique.

L'originalité du principe réside dans les mesures à 4 angles de diffusion (notamment aux petits angles, peu dépendants de la nature des particules donc permettant un comptage précis) et la comparaison des résultats à une base de données intégrée (donnant accès à la nature donc à la densité des particules). L'appareil nécessite le même conduit de prélèvement régulé en température (ligne RST, cf. figure suivante) que celui équipant la jauge MP101M-LCD, mais fonctionne à un débit moindre (environ 0,2 m³/h). L'appareil reste cependant encore en développement (au stade de la présérie) mais les premiers résultats de tests menés sur le site de Dorignies (cf. figure suivante) permettent d'envisager que le constructeur se lance dans la démarche de démonstration d'équivalence en 2013.

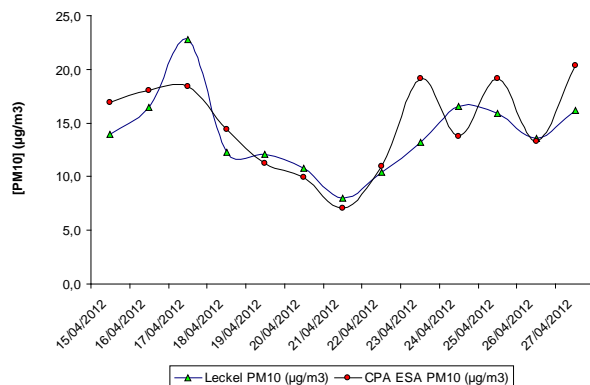
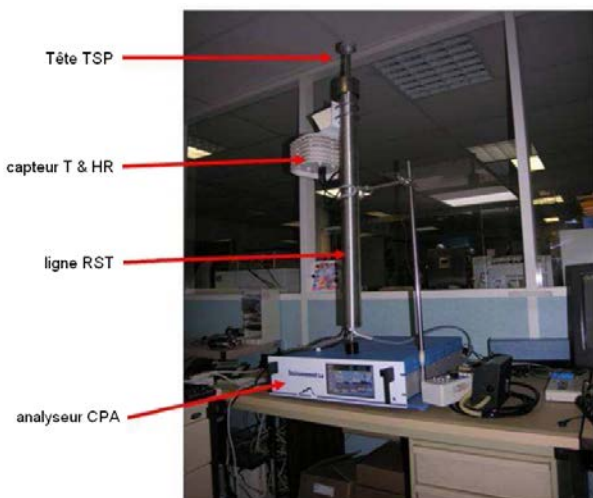


Figure 9 : Appareil CPA complet (gauche). Exemple de variations temporelles en PM₁₀ sur Dorignies du CPA et d'un préleveur Leckel SEQ 47/50.

Les intérêts de cet instrument sont multiples : mesure en temps réel sur la concentration, la taille et la nature de particules, sensibilité de la technique optique, facilité de mise en œuvre (faible encombrement et poids), coût de fonctionnement réduit (peu d'entretien et de consommables ; ainsi la diode laser équipant l'appareil a une durée de vie annoncée de 3 ans), interface de communication développée (serveur internet intégré, communication à distance à partir de n'importe quel ordinateur, tablette ou SmartPhone). Les questions en suspens sont le moyen de vérification périodique pour l'utilisateur de la conformité des mesures et la nécessité d'une mise au point suffisamment avancée pour permettre l'obtention d'une équivalence en PM_{10} et en $PM_{2.5}$.

3.5 PROGRAMME CARA [9, 10, 11, 12, 13]

Les travaux 2012 ont principalement porté sur l'identification et l'estimation des sources de PM en différents points du dispositif national présentant des contextes variés.

➤ **Méthodologie d'estimation des sources de type « Modèles récepteurs » [9] :**

L'identification des principales sources locales/régionales est indispensable à la mise en place de politiques publiques adaptées. De ce fait, dans le cas de dépassements des valeurs limites fixées pour les PM, le rapportage des données au niveau européen doit s'accompagner d'une description détaillée des origines de ces dépassements. Différentes méthodologies sont aujourd'hui disponibles pour réaliser ce type d'étude. Celles se basant sur l'analyse statistique de paramètres physiques et/ou chimiques mesurés in situ (« modèles récepteurs ») sont nécessaires à la validation et l'optimisation des modèles déterministes. L'un de ces modèles récepteurs, i.e. CMB (pour « Chemical Mass Balance »), nécessitant la présupposition des principales sources, a déjà été utilisé à plusieurs reprises au sein du dispositif national de surveillance. D'autres types d'outils statistiques (e.g. PMF : « Positive Matrix Factorization ») peuvent s'avérer plus adaptés à certaines situations, en particulier pour l'estimation des contributions moyennes annuelles et/ou lorsque les principales sources locales et régionales ne peuvent être facilement identifiées et caractérisées chimiquement.

Depuis 2011, le LCSQA s'est attaché à la mise en œuvre et à l'évaluation de ce dernier type d'outils statistiques, en particulier celui développé par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine et disponible en accès libre (US-EPA PMF3).

La caractérisation chimique quasi-systématique des échantillons journaliers collectés par Air Normand sur la station de Petit-Quevilly a offert l'opportunité de tester ce logiciel sur un jeu de données partiellement pré-existant. Pour ce faire, un nombre (relativement limité) de traceurs organiques et métalliques supplémentaires a également pu être analysés sur la base d'un filtre tous les trois jours entre octobre 2010 et octobre 2011. Les résultats obtenus indiquaient six grands types de sources différents et illustraient en particulier l'importance des émissions anthropiques sur les niveaux de PM_{10} enregistrés au cours de l'étude.

Ainsi, des contributions annuelles de l'ordre de 15% et 30% ont été estimées respectivement pour la combustion de biomasse et les activités liées à l'utilisation de combustibles fossiles. Néanmoins, le faible nombre de traceurs chimiques analysés n'a malheureusement pas permis une bonne séparation de cette dernière famille de sources, qui comprend aussi bien les émissions industrielles que celles liées au transport (tous types, dont transport routier et maritime). Pour pallier à ce problème, des analyses complémentaires de traceurs métalliques ont été prises en charge par Air Normand fin 2012 sur les reliquats d'échantillons disponibles. Les résultats, attendus pour le premier trimestre 2013, permettront d'affiner ceux mentionnés ci-dessus.

En parallèle, un protocole d'analyse chimique identique, mais plus complet, a pu être pris en charge par le LCSQA et appliqué à une série de filtres prélevés par Atmo Nord Pas de Calais sur la station de fond urbain de Lens entre mars 2011 et mars 2012. Cette étude, initiée en 2012 et réalisée en collaboration avec Atmo Nord Pas de Calais, le LCSQA/INERIS, le LCSQA/EMD, le LGGE et le LCME, revêt un double objectif. Le premier est d'apporter une description aussi fine que possible des principales origines (par secteur d'activité, par secteur géographique, primaire vs. secondaire) des PM_{10} sur un site urbain de fond situé au cœur de la région Nord pas de Calais, soumise chaque année à des cas de dépassements de valeur limite. Le deuxième objectif est d'ordre méthodologique. Il vise à déterminer les avantages et inconvénients de deux types de stratégies de mise en œuvre d'un modèle récepteur de type PMF pour une somme fixe, et déjà conséquente : environ 35k€ en ne comptant que les frais de consommables et d'analyses. Les deux stratégies testées concernent la nature de la base de données à utiliser, et son aptitude à bien décrire les principales sources de PM selon qu'elle est constituée :

- d'un nombre relativement limité de composés et traceurs chimiques (i.e. : ceux couramment utilisés dans ce genre d'étude : majeurs carbonés et ioniques, une vingtaine de métaux et quelques traceurs organiques) sur une série de filtres assez dense (1 jour sur 3 pendant 1 an).
- d'un nombre plus important de traceurs organiques (notamment HAP, alcanes, hopanes et stéranes) sur une série de filtres moins dense (1 jour sur 6 pendant 1 an).

Cette étude sera finalisée en 2013 (en fonction du temps nécessaire à l'analyse de différents traceurs organiques). Néanmoins, à fin 2012, nous disposons déjà des sorties de modèle PMF pour la base de données, comprenant EC-OC, anions-cations (dont nitrate, sulfate et ammonium), une vingtaine d'éléments métalliques et quelques traceurs organiques (dont levoglucosan) ne nécessitant pas une détection par spectrométrie de masse, pour l'ensemble des filtres prélevés 1 jour sur 3 entre mars 2011 et mars 2012.

La Figure 10 synthétise les premiers résultats obtenus avec une base de données semblable à celles couramment utilisées pour les études de ce type, à l'exception de l'ajout, dans notre cas, de composés de type polyols (arabitol, sorbitol, ...). Ces derniers ont été analysés par chromatographie liquide couplée à un détecteur ampérométrique en même temps, et donc sans frais supplémentaire conséquent, que le levoglucosan (cf. ci-dessous). Un article scientifique décrivant ces premiers résultats est en cours de rédaction en collaboration avec l'ensemble des partenaires impliqués dans cette étude.

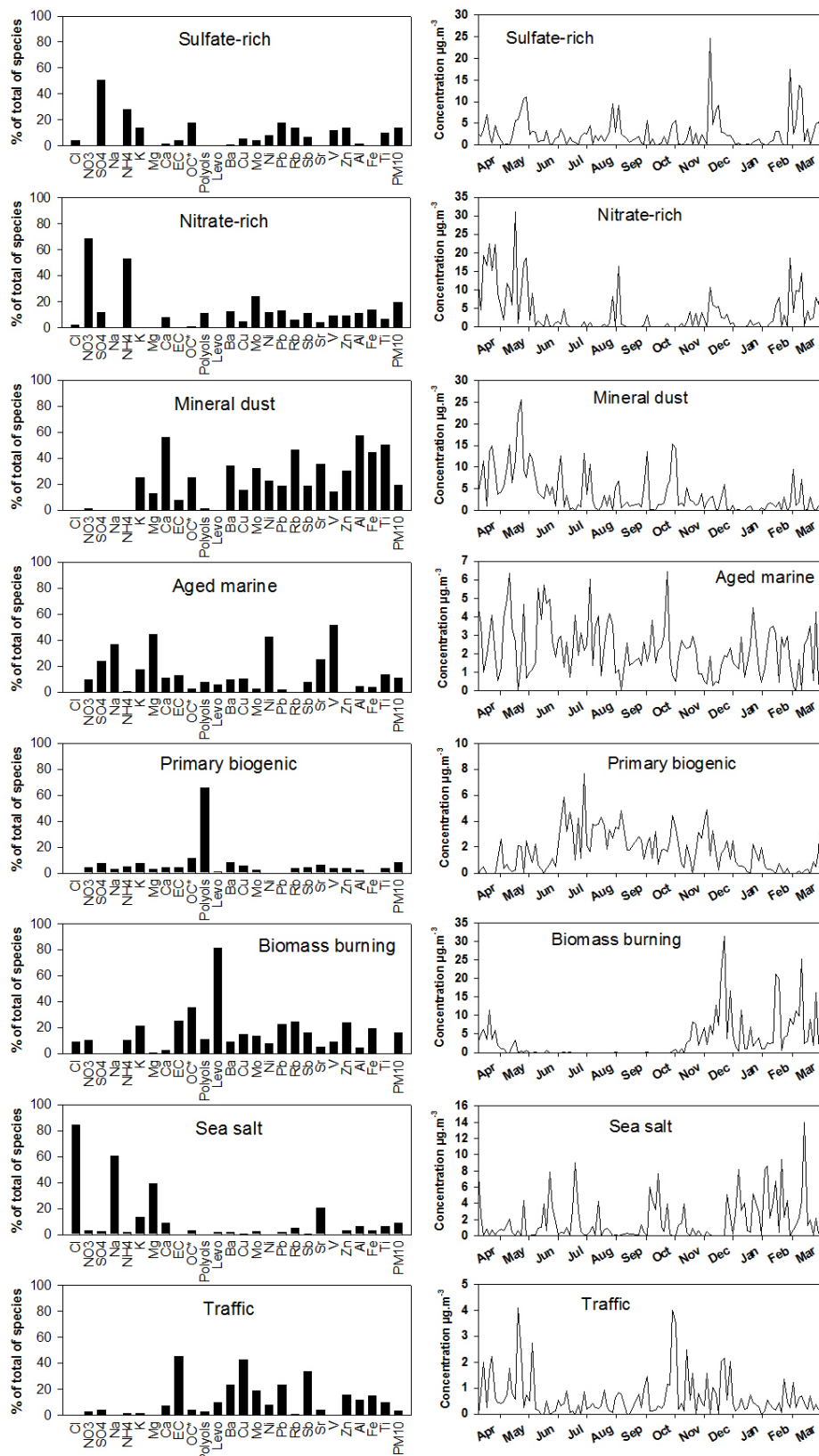


Figure 10 : Profils chimiques et variations temporelles des principales sources de PM_{10} à Lens (fond urbain) Les contributions moyennes annuelles de chaque source sont représentées par la dernière colonne (PM_{10}) des graphiques de gauche.

A ce stade, et concernant les sources primaires régionales, on retiendra l'importance de la combustion de biomasse (environ 15% en moyenne annuelle, comme dans le cas de Rouen), ainsi que des activités anthropiques liés à la combustion de fioul lourd. Ces dernières ont pu être distinguées ici des émissions primaires du trafic automobile (à l'échappement) à l'aide de traceurs métalliques tels que le Vanadium et le Nickel. Ces deux espèces se retrouvent majoritairement présentes dans deux familles de sources identifiées par analyse PMF : une famille contenant également des traceurs de poussières minérales et pouvant être associée à des activités terrestres (activités industrielles et travaux de construction), et une deuxième famille semblant également contenir des sels marins « anthropisés » (i.e. ayant réagi avec des espèces gazeuses telles que NO_x et SO₂). Cette deuxième famille est à associer aux émissions anthropiques maritimes (notamment transports par cargo) et côtière (pétrochimie). Cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus par analyse PSCF (« Potential Source Contribution Function ») permettant d'estimer les principaux secteurs géographiques associés à chaque type de source (Figure 11).

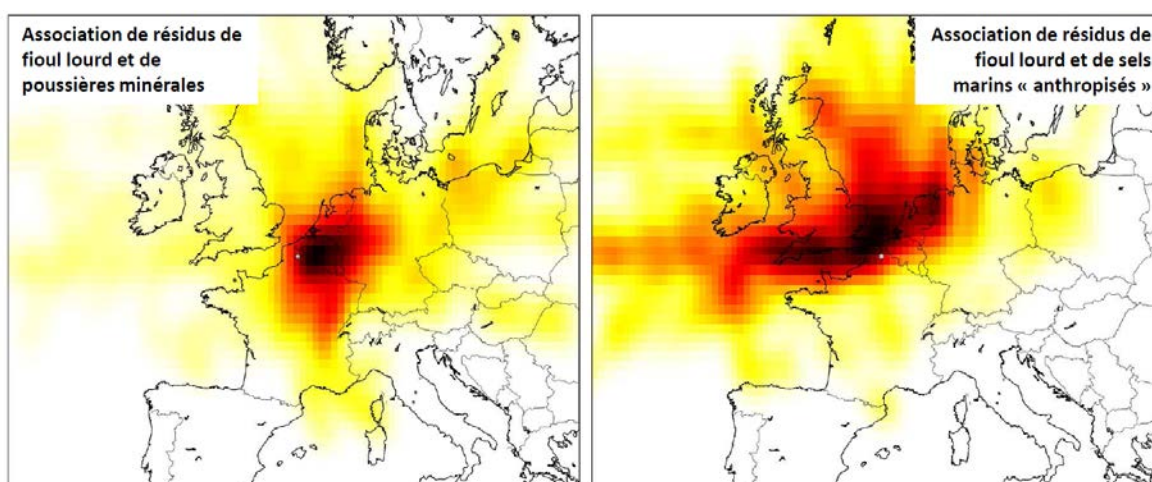


Figure 11 : Analyse par PSCF de l'origine géographique des deux familles de sources contenant des traceurs de résidus de fioul lourds (V et Ni) à Lens (fond urbain).

De leur côté, les émissions primaires du trafic automobile représentent une faible part (<5% en moyenne annuelle) des PM₁₀. Néanmoins une étude des facteurs d'enrichissement des composés métalliques semble indiquer un rôle significatif de cette source dans les processus de formation des aérosols secondaires lors des épisodes de pollution. Le rôle respectif des différentes activités associées à l'utilisation de combustibles fossiles restent à affiner, notamment à l'aide de nouveaux traceurs organiques en cours d'analyse.

Une originalité de cette étude repose également sur l'estimation de la contribution des particules biogéniques (débris végétaux, mousses, lichens, ...). Cette famille de sources semble contribuer à hauteur de 10% des PM₁₀ en moyenne annuelle (jusqu'à 25% en été). Dans le cadre du rapportage des dépassements de valeurs limites, la réglementation européenne actuelle ne prévoit pas de pouvoir soustraire cette catégorie de sources naturelles (à l'inverse par exemple des embruns marins ou poussières Sahariennes), faute de méthodologies adaptées. Les travaux réalisés ici pourraient ouvrir la voie à l'utilisation de modèles récepteurs de type PMF dans cet optique.

En parallèle de l'approfondissement des études de Rouen et Lens, plusieurs autres sites feront l'objet d'une étude similaire en 2013. Ainsi, en complémentarité avec le projet financé par la DREAL Nord Pas de Calais sur les sites côtiers du Cap Griz-Nez et du port de Calais ainsi que de politiques publiques de type PPA, il est également prévu d'appliquer cette méthodologie à deux autres sites « voisins » présentant de fréquents dépassements de valeurs limites : un site de proximité automobile de l'agglomération Lille-Métropole et le site de urbain de fond de Nogent sur Oise (Atmo Picardie). Par ailleurs, les sites urbains de fond de Talence (mars 2012 - mars 2013) et Lyon Centre (année 2012) font actuellement l'objet d'analyses chimiques et les premières analyses par PMF pourront être réalisées au deuxième semestre 2013.

➤ **Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM₁₀ [10] :**

La Directive 2008/50/CE autorise le retranchement de certaines contributions naturelles aux concentrations mesurées lors de l'évaluation du respect des seuils réglementaires. Encore mal documentés et modélisés, les embruns marins (DOM et façade ouest notamment) et poussières sahariennes (en particulier Caraïbes et quart sud-est de la métropole) pourraient représenter des sources non-négligeables de PM en certaines zones du territoire national.

Concernant les embruns marins, l'étude initiée en 2011 en collaboration avec l'Observatoire Réunionnais de l'Air a été finalisée en 2012. Le LCSQA/INERIS avait été sollicité courant 2011 pour réaliser une estimation du rôle joué par les sels de mer sur les dépassements systématiques de valeurs limites de PM₁₀ au niveau de la station *Bons Enfants*. Il avait été décidé de procéder à l'analyse chimique de filtres prélevés pendant une période d'un an (à compter de juillet 2011) sur cette station ainsi que sur la station voisine *Luther King*, située plus en retrait par rapport au littoral et ne présentant pas de dépassements de valeurs limites en PM₁₀. L'ensemble des dépassements du seuil journalier de 50µg/m³ ayant pu être étudiés entre fin juillet 2011 et début juin 2012 sur la station *Bons Enfants* sont attribuables, sans ambiguïté, aux embruns marins.

Par ailleurs, les résultats obtenus mettent en évidence une bonne homogénéité des niveaux de particules d'origine anthropique entre les stations BON et LUT, ainsi que le rôle majeur joué par les sels de mer sur la différence des concentrations de PM₁₀ enregistrés sur ces deux stations. Sur cette base, une méthode empirique simple de « rétro-estimation » de la contribution des embruns marins à BON a pu être proposée. L'application de cette méthodologie à l'ensemble de la période 2008-2011 suggère la conformité de la station BON vis-à-vis des valeurs limites définies par la Directive 2008/50/CE au cours de ces quatre dernières années, après retranchement d'une contribution minimale de la source marine lors des dépassements du seuil journalier.

L'influence de cette source marine naturelle a également pu être estimée par analyse PMF sur les stations de Petit-Quevilly et Lens (cf. ci-dessus), présentant des contributions annuelles de l'ordre de 10% et 15% respectivement. Ces contributions diminuent néanmoins significativement lors des épisodes de pollution particulaire, et leur soustraction aux niveaux ambiants de PM₁₀ n'a, pour ces cas d'étude, qu'un impact marginal sur le nombre de dépassements du seuil journalier.

➤ **Etude du phénomène de remise en suspension en site de proximité automobile [11] :**

Le non-respect des valeurs limites de PM_{10} est essentiellement dû aux dépassements en site de proximité automobile. Le surplus de concentrations mesurées sur ces sites est lié aux émissions directes (à l'échappement et usure des pneus, freins...) et aux émissions indirectes (remise en suspension). L'importance de la remise en suspension sur les niveaux de PM_{10} dépend fortement des conditions météorologiques et des caractéristiques du site (topologie, nature de la chaussée, ...) mais pourrait avoir un impact équivalent aux deux autres types d'émission (échappement et usure).

Parmi les particules susceptibles d'être remise en suspension, celles liées directement au salage et/ou sablage des routes peuvent être déduites des concentrations mesurées de PM en vue de l'examen du respect des valeurs limites. En 2012, une attention particulière a été portée sur cette problématique. En particulier, dans le cadre d'une étude réalisée avec Air Rhône-Alpes et le LGGE, différentes méthodologies d'estimation de l'impact du salage sur les niveaux de PM_{10} ont été évaluées sur deux sites trafic distincts (Rocade Sud de Grenoble et Route Blanche).

La commission européenne a mis en ligne en 2011 un guide méthodologique décrivant des modalités d'estimation de l'impact des concentrations du salage et du sablage sur les concentrations de PM_{10} . Ce guide stipule que cette estimation doit être réalisée par la mesure sur site, les inventaires d'émission et modèles de proximité étant jugés trop incertains. En particulier, pour le salage, il préconise de :

- collecter les informations sur les propriétés chimiques du sel épandu sur les routes à côté du site de mesures ;
- réaliser l'analyse chimique du chlorure, ou des autres composés chimiques pertinents correspondant au sel épandu, dans les échantillons de PM_{10} ;
- s'assurer que les concentrations élevées de ces composés ne proviennent pas d'autres sources ;
- soustraire la fraction de sel estimée de la concentration de PM_{10} .

Outre son coût (environ 30€ par filtre, en ne comptant que les consommables et frais d'analyse), la difficulté de cette méthodologie réside dans l'obligation d'estimer la part des autres sources de chlorure. Aucune recommandation claire n'est cependant donnée pour atteindre cet objectif, et différentes solutions peuvent être envisagées. Par ailleurs, le choix du chlorure comme traceur des sels de route peut être sujet à discussion. En effet, il est connu que cette espèce est susceptible d'être « remplacée » par d'autres espèces (en particulier sulfate et nitrate) au cours du vieillissement des sels dans l'atmosphère, mais également sur le filtre après prélèvement. D'autres traceurs, tel que le sodium couramment utilisé comme traceur des sels marins, peuvent s'avérer plus appropriés.

L'étude réalisée en 2012 avec Air Rhône-Alpes et le LGGE a notamment permis de réaliser des tests de sensibilité de différentes modalités de calcul. Elle est basée sur des prélèvements journaliers continus pendant 2 mois (février et mars) sur trois sites : les deux sites de proximité automobile : *Le rondeau* et *Bossons*, ainsi qu'un site de fond urbain l'agglomération grenobloise (*Les Frênes*). Ce dernier site a été utilisé comme « témoin » de l'influence d'autres sources potentielles de chlorure et de sodium, en particulier la combustion de biomasse.

Différentes méthodologies pouvant satisfaire aux recommandations du guide EU ont été définies. Une bonne homogénéité a été constatée entre ces méthodes, en particulier pour les fortes concentrations (Figure 12). Les modalités de prises en compte des autres sources potentielles (de chlorure ou de sodium) et le caractère minimisant de certaines hypothèses (i.e. impact négligeable de la remise en suspension sur les sites de fond urbain) expliquent les écarts relatifs plus importants observés pour les concentrations les plus faibles.

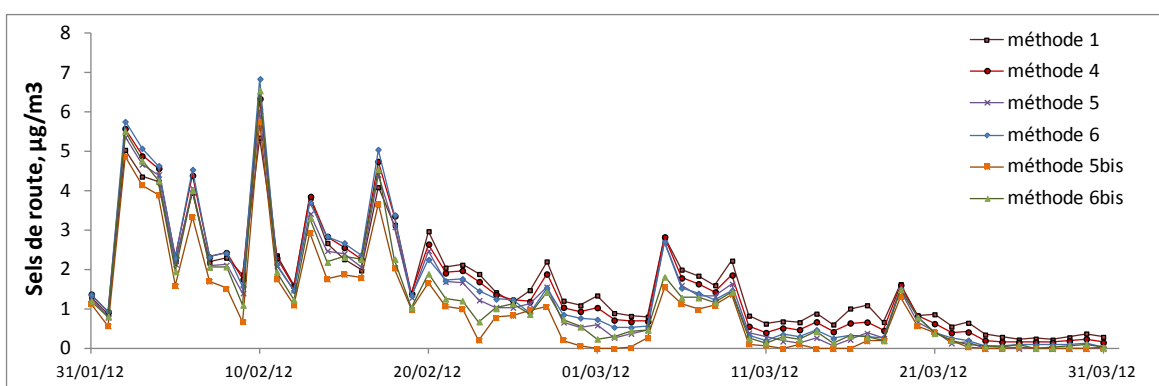


Figure 12 : Comparaison de différentes méthodologies d'estimation de l'impact du salage sur le site de proximité automobile du Rondeau en février-mars 2012.

Nota : Les méthodes « bis » considèrent les concentrations de composés traceurs mesurées sur le site de fond urbain des Frênes comme non-impactées par les phénomènes de remise en suspension, les autres méthodes se basent uniquement sur les mesures réalisées sur les sites du Rondeau).

Quelle que soit la méthode de calcul envisagée, le salage a un impact relativement faible sur le nombre de dépassements du seuil journalier fixé pour les PM_{10} au Rondeau. En effet, sur les 24 dépassements enregistrés lors de la campagne, seuls 1 à 5 (selon la méthodologie) sont « attribuables » au salage. Il est intéressant de constater que les jours concernés ne sont pas ceux où la concentration de sel dans les PM_{10} est la plus élevée (Figure 13, a), renforçant la nécessité de bien connaître l'incertitude associée au choix méthodologique.

En revanche, les résultats obtenus pour le site des *Bossons* indiquent une influence beaucoup plus importante du salage sur les dépassements du seuil journalier (Figure 13, b) dans le cas d'un site de proximité automobile localisé sur une route de montagne fortement fréquenté par des poids lourds.

L'ensemble de ces résultats sont détaillés dans un rapport mis en ligne sur le site internet d'Air Rhône-Alpes à partir du premier trimestre 2013. Ils seront par ailleurs inclus dans le guide méthodologique national à paraître d'ici fin 2013. Ce dernier pourra également se baser sur des campagnes réalisées en partenariat avec Atmo Franche Comté, Airparif, Atmo Nord Pas de Calais et l'ASPA début 2013.

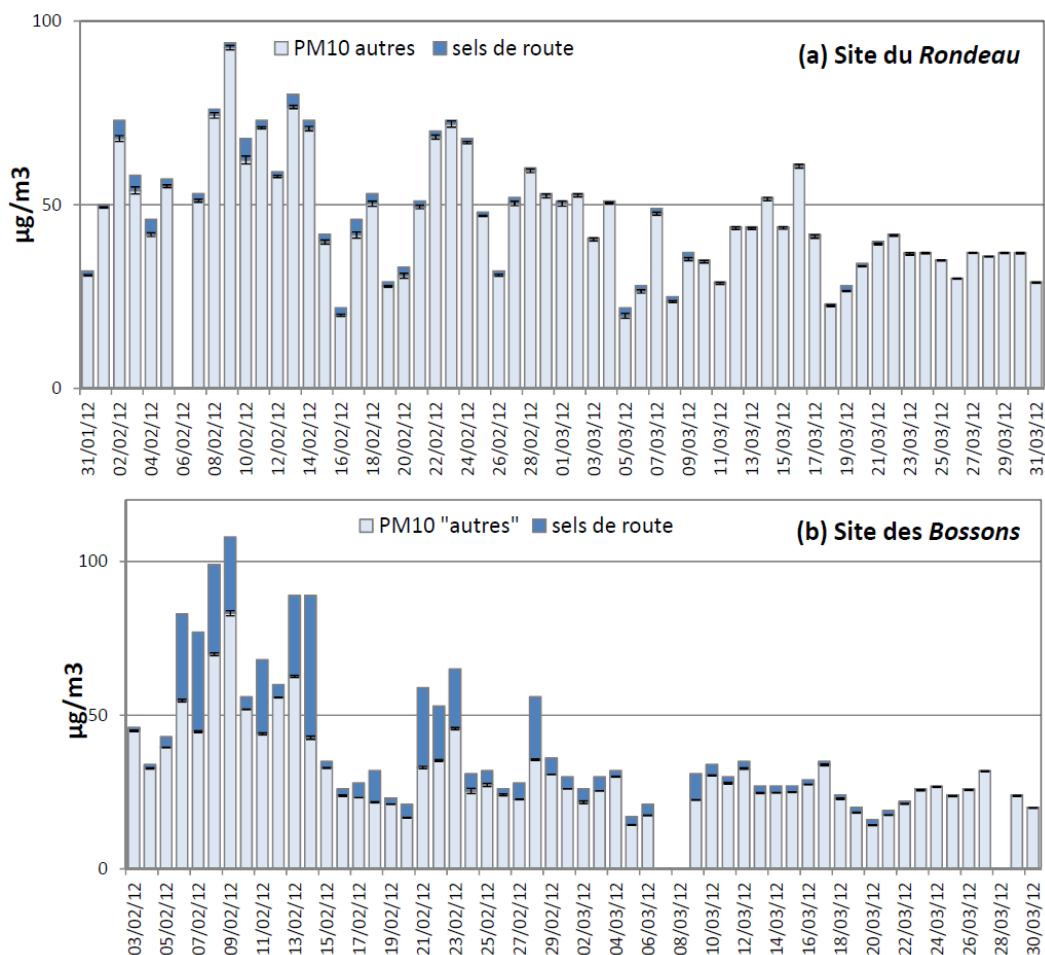


Figure 13 : Influence du salage sur les niveaux de PM_{10} enregistrés sur les sites de proximité automobile du Rondeau et des Bossons (Air Rhône-Alpes) en février et mars 2012.

Il convient de souligner ici que la prise en compte systématique de l'influence du salage sur les niveaux de PM_{10} mesurés en site trafic au sein du dispositif national passe raisonnablement par la mise en œuvre de modèles de proximité adapté et/ou d'un réglage fin des modèles de chimie-transport plus large échelle. Cette problématique est abordée notamment par Air Rhône-Alpes dans le cadre de l'étude décrite ci-dessus, et le LCSQA/INERIS (cf. Thème 6, Etude 4).

➤ **Evaluation de l'impact des actions de réduction des sources de HAP (et de PM) sur les niveaux mesurés [11] :**

L'objectif de cette action est d'appréhender l'effet de la mise en place des politiques de réduction des émissions liées au chauffage domestique au bois, en établissant un suivi pérenne de l'évolution de traceurs de la combustion de biomasse comme le lévoglucosan, ainsi que d'EC et OC, en milieu urbain en parallèle des HAP. Initiée fin 2007, cette action a été poursuivie en 2012 en collaboration avec Air Rhône Alpes sur le site urbain de Grenoble « Les Frênes ».

Cependant, les résultats obtenus en cours d'année (relatifs aux hivers 2010-2011 et 2011-12) se sont avérés en décalage par rapport à ceux obtenus pour les hivers précédents, en raison d'un changement de méthode analytique pour le dosage du lévoglucosan et de ses isomères. Des tests ont été initiés à partir du dernier trimestre 2012 avec les laboratoires d'analyse concernés (LGGE et LCME) afin de déterminer l'origine de ces problèmes analytiques et de statuer sur le choix de la méthode à utiliser à l'avenir pour une mesure aussi robuste que possible de ces traceurs organiques. Il a d'ores et déjà été décidé de porter notre choix sur des techniques permettant de coupler la chromatographie en phase liquide (le lévoglucosan étant facilement soluble dans l'eau) et la détection par ampèrométrie (limitant le nombre de composés potentiellement « analysables », mais très sensibles pour la détection des « sucres » tels que le lévoglucosan, ses isomères, et les polyols).

Afin de conforter les informations obtenues de ces tests, le LCSQA/INERIS a également proposé d'organiser en 2013 une intercomparaison des méthodes de mesure du lévoglucosan, en relation avec le programme européen ACTRIS.

L'ensemble de ces actions permettront d'orienter la réflexion, au deuxième semestre 2013, sur l'opportunité de pouvoir disposer d'une chaîne analytique pour la mesure du lévoglucosan au sein du dispositif national de surveillance.

En outre, un travail de ré-analyse des filtres prélevés sur la station des Frênes sera entrepris d'ici mi-2013, de sorte qu'il devrait être possible de proposer une analyse statistique de l'ensemble des données à l'horizon fin 2013.

Il est néanmoins à noter que les résultats relatifs aux autres espèces chimiques obtenus depuis 2008 sur ce site des Frênes ne sont pas remis en cause. Ils illustrent notamment le rôle prépondérant joué par les aérosols carbonés sur les niveaux de PM₁₀ (~50%) aussi bien en moyenne annuelle que lors des épisodes de pollution particulaire hivernaux, confirmant la nécessité d'une meilleure maîtrise des émissions anthropiques (dont combustion de biomasse), en particulier en vallée Alpine.

➤ **Appui à la spéciation chimique des PM_{2.5} sur les sites ruraux nationaux [11] :**

Cette action du programme CARA s'inscrit dans le cadre de l'application de l'Annexe V de la Directive 2008/50/CE, imposant la détermination des concentrations moyennes annuelles des espèces chimiques majeures (carbone élémentaire et organique, anions/cations : Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) des PM_{2.5} en fond rural. Pour ce faire les prélèvements sur filtres sont réalisés par les AASQA s'étant portées volontaires pour accueillir l'un des 6 sites ruraux nationaux (Atmo Champagne-Ardenne : station de Revin, Air Lorraine : station de Jonville, AirBreizh : station de Guipry, Lig'Air : station de Verneuil, ORAMIP : station de Peyrusse-Vieille, Air Rhône-Alpes : station de Dieulefit). Ces sites ont été progressivement instrumentés depuis 2010 et les analyses chimiques confiées à des laboratoires de recherche (LGGE et LSCE). Le programme CARA a notamment assuré, jusqu'à fin 2012, la prise en charge du coût des analyses chimiques, qui passent sous la responsabilité des AASQA à partir de 2013.

➤ **Veille scientifique [12] :**

Concernant le travail de veille et dans la continuité de ce qui a été réalisé depuis 2009, ce travail a permis de mettre en évidence les principaux éléments suivants:

- Quatre études nouvelles ont pu être recensées : « signature PM », CHAMPROBOIS, INACS, Lanslebourg II ;
- La plupart des études visant à caractériser les sources de PM localement se sont terminées en 2012 ;
- Aucun nouveau projet ne vient renforcer les rangs des études épidémiologiques.

En parallèle, les travaux européens s'organisent pour donner un cadre, harmoniser et faciliter l'ensemble des études menées par les Etats Membres afin d'identifier les sources de la pollution particulaire et mieux qualifier et quantifier les épisodes de PM en particulier ceux attribuables à des phénomènes particuliers tels le transport longue distance ou les sources naturelles. Sont à signaler :

- La rédaction de guides pour l'estimation de la part des sources naturelles et de resuspension sur les concentrations en PM ;
- Le renforcement des activités d'observatoire via des supersites de recherche et des programmes d'échanges entre pays (EMEP-ACTRIS, *transnational accesses*) ;
- La rédaction d'un protocole technique pour la mise en œuvre des modèles récepteurs (Receptor Model Technical Protocol, RMTP) à l'*initiative du Joint Research Center*.

➤ **Caractérisation chimique et identification des sources en temps réel [13] :**

Les cinq premières années de mise en œuvre du programme CARA ont démontré son intérêt pour l'amélioration des connaissances des épisodes de dépassement aux échelles régionale et nationale, ainsi que pour la recherche de voies d'amélioration des modèles de chimie-transport. En outre, dans le cadre de la situation exceptionnelle générée par l'éruption du volcan Eyjafjallajökull au cours du mois d'avril 2010, le dispositif a démontré sa capacité à jouer son rôle d'outil de gestion des épisodes de pollution en apportant rapidement des éléments de compréhension et permettant d'évaluer l'impact des émissions volcaniques sur la qualité de l'air.

Ce type de déclenchement des prélèvements et analyses « sur alerte » a depuis été réédité à quelques reprises, en particulier lors d'épisodes de pollution début 2011. Soulignons toutefois que la réponse au besoin grandissant d'une détermination en temps quasi-réel de la composition chimique des PM ne peut raisonnablement être basée sur l'utilisation exclusive de prélèvements sur filtres et l'analyse différée. Ainsi la nécessité d'optimiser l'adéquation entre les objectifs et les stratégies du programme CARA implique à court terme la disponibilité pour le dispositif national de surveillance de données d'observations en temps réel de la composition chimique des particules.

En particulier, afin d'améliorer la compréhension des épisodes de fortes concentrations en nitrate d'ammonium, il est nécessaire de pouvoir disposer de points de mesure des composés azotés (particulaires et gazeux) en air ambiant avec une résolution temporelle fine (horaire). A ce jour, le système MARGA (*Metrohm/Applikon*), semble constituer le seul instrument commercial pour la mesure en routine des couples ammoniac/ammonium et acide nitrique/nitrate en station fixe du dispositif de surveillance. Les composés soufrés (SO_4^{2-} , SO_2) et chlorés (Cl^- , HCl) ainsi que les cations majeurs (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) sont également analysés par ce système couplant chromatographie ionique et systèmes de prélèvements en phase liquides des espèces gazeuses et particulaires.

Les tests d'évaluation prévus en 2012 ont dû être décalés au premier trimestre 2013, en raison du peu de disponibilité du système MARGA à la location (pratique non usuelle pour le constructeur, à relier notamment au coût de l'instrument à l'achat, i.e. environ 150 k€) et afin de pouvoir réaliser ces tests lors sur un site et au cours d'une période propice à l'étude d'épisodes de pollution. L'évaluation des performances de cet analyseur automatique est ainsi prévue en collaboration avec Air Normand sur la station de Petit-Quevilly entre mi-février et mi-avril 2013.

En 2012, le LCSQA/INERIS a pu faire l'acquisition de deux Aethalomètres de type AE33 (de marque *Magee Scientific*), reçus au mois de septembre. Ces instruments permettent une mesure d'absorption lumineuse par les particules atmosphériques selon différentes longueurs d'onde, et ainsi une estimation des concentrations de Black Carbon en parallèle d'informations sur la nature des sources de combustion et le degré de vieillissement des masses d'air.

Ce nouveau modèle propose également une correction automatique des artefacts d'analyse inhérents à la mesure sur filtres. Après une phase de prise en main, les deux analyseurs ont été déployés sur le terrain en collaboration avec Air Normand et AirAq, respectivement sur les stations urbaines de fond de Petit-Quevilly et Talence. Les résultats obtenus fin 2012 permettent d'illustrer la capacité de ce type d'instrument à différencier les sources de combustion du Black Carbon selon leurs origines fossile ou biomasse (cf. Figure 14 pour exemple).

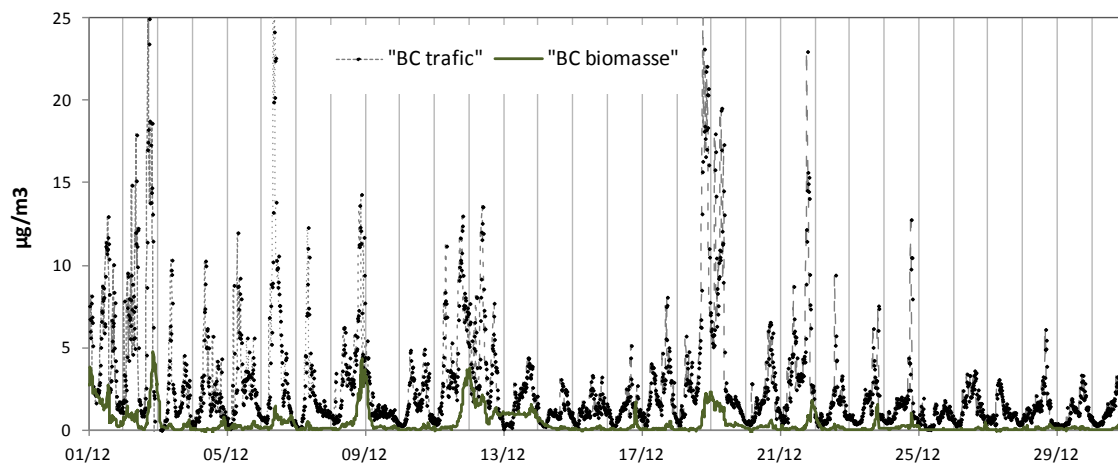


Figure 14 : Déconvolution des concentrations de Black Carbon selon l'origine des principales sources de combustion. Mesures réalisées à l'aide d'un Aethalomètre de type AE33, en partenariat avec Air Normand sur le site de "Petit-Quevilly en décembre 2012

La comparaison de ces résultats avec les mesures des différentes fractions carbonées prélevées sur filtres en parallèle permettra d'affiner ces observations, en proposant notamment une évaluation de la contribution des différentes sources de combustion aux concentrations de matière organique.

Enfin, l'INERIS poursuit également son implication dans la mise en œuvre d'un analyseur automatique de type ACSM (« Aerosol Chemical Speciation Monitor ») dans le cadre d'une thèse de doctorat codirigée avec le LSCE. Cet instrument permet de mesurer en temps réel les concentrations des principales espèces constituant la fraction fine des particules (matière organique, sulfate, nitrate, chlore, ammonium, ...). Il a été développé spécifiquement pour des activités d'observation en routine. Sa robustesse et son autonomie ont pu être testées depuis juin 2011, date de sa première mise en œuvre en France. A ce jour, aucune panne ni défaut de fonctionnement majeurs n'ont été détectés, et un taux de fonctionnement supérieur à 90% a pu être obtenu sur une période supérieure à un an et demi.

En outre, ce type d'instrument permet l'identification et la quantification des origines de la matière organique, selon l'hypothèse que chaque grande catégorie de sources et de processus de formation possèdent une signature chimique qui lui est propre. Cette signature chimique se reflète dans les différents spectres de masse obtenus en temps réel. Le traitement statistique (notamment à l'aide d'outil de type PMF pour « Positive Matrix Factorization ») de ces spectres de masse conduit à la détermination de divers sous-types de spectrogrammes de la fraction organique, pouvant chacun être relié à une catégorie de sources.

Une utilisation à court terme d'une combinaison d'instruments tels que ceux mentionnés ci-dessus en quelques points du dispositif national de surveillance paraît non seulement possible mais également primordial en vue d'une meilleure compréhension en temps réel des épisodes de pollution.

4. MÉTROLOGIE DU BENZÈNE, HAP ET MÉTAUX LOURDS

Les travaux du LCSQA sur les polluants de la quatrième directive fille (2004/107/CE) visent à améliorer et à vérifier la qualité des techniques existantes pour la surveillance de ces polluants et leur conformité aux exigences de la directive et des normes existantes. Ainsi, les guides méthodologiques pour la surveillance des HAP et des métaux lourds ont été mis à jour en 2011. Celui du benzène sera publié au premier semestre 2013.

Pour ce qui concerne la stratégie de surveillance la Commission de Suivi « benzène-HAP-métaux » a fait des propositions qui devront être validées par la Commission Stratégie en 2013 afin de pouvoir mettre à jour les guides stratégiques pour la surveillance de ces polluants.

En parallèle des travaux concernant une méthodologie adaptée pour la réalisation des estimations objectives pour le benzène et les métaux lourds débuteront en 2013.

5. MÉTROLOGIE DU BENZÈNE [14, 15]

Les AASQA sont inscrites depuis 2008, conformément aux exigences de la Directive Européenne 2008/50/CE, dans un processus visant à s'équiper en préleveurs actifs pour la mesure du benzène. Ainsi, le LCSQA les accompagne lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant pour l'application du guide de recommandations : procédure de mesure de débit, d'installation des tubes de prélèvement, précautions analytiques....

Cette action s'est concrétisée en 2010 par une enquête afin de réaliser un bilan sur les équipements existants mais également de faire le point sur les difficultés techniques rencontrées lors de la mise en œuvre des préleveurs sur le terrain.

Par ailleurs, pour pallier le coût des préleveurs commerciaux, les AASQA ont décidé de développer elles-mêmes leurs propres préleveurs sous l'impulsion d'AIRPARIF dont le matériel « fait maison » est en fonctionnement dans ses stations depuis 2007 et avait rempli l'ensemble des exigences de la norme lors des tests en atmosphère simulée et réelle de 2007. Après discussion avec les AASQA, il a été adopté dans la CS « benzène-HAP-Métaux » de se limiter au développement de trois types de préleveurs au maximum.

Ainsi, les travaux réalisés par le LCSQA en 2012 étaient destinés à améliorer et à vérifier la qualité des techniques de mesure du benzène existantes, à les adapter aux besoins des AASQA, et à examiner leur conformité aux exigences de la directive.

Cet objectif général s'est décliné sous forme de quatre actions :

- La réalisation des essais en atmosphère réelle mettant en œuvre quatre préleveurs « faits maison », mis au point par Air LR, Air Breizh et AIRAQ ainsi que le SYPAC V2 de TERA Environnement, pendant huit semaines sur le site trafic Auteuil d'AIRPARIF ;
- La rédaction d'un cahier des charges techniques (phase de conception et de suivi métrologique lors de l'utilisation sur le terrain) avec l'ensemble des acteurs impliqués ;
- La réalisation d'une veille technologique concernant les analyseurs automatiques, plus particulièrement les appareils approuvés par type et les appareils pour lesquels la demande d'approbation est en cours ;
- La réalisation d'une campagne de mesures sur le terrain dans des conditions environnementales défavorables (conditions hivernales sur un site de proximité trafic) avec comparaison des teneurs évaluées entre la méthode de référence (analyseur automatique) et l'échantillonnage passif et en particulier le tube Radiello code 145.

➤ **Essais en atmosphère réelle sur les préleveurs « faits maison » des AASQA [14] :**

Les prélèvements ont été réalisés sur le site trafic d'AIRPARIF à Auteuil du 23 janvier au 19 mars 2012. Les préleveurs ont été installés dans la remorque de l'INERIS à proximité immédiate de la station de mesure, elle-même équipée d'un préleveur HAM mis au point par AIRPARIF dont les performances ont été précédemment validées au cours de campagnes en chambre d'exposition et sur le terrain.

A titre informatif, le préleveur SYPAC commercialisé par TERA Environnement, a présenté des dysfonctionnements et n'a pas pu participer aux tests

Ainsi, les résultats obtenus (à l'exception du SYPAC) permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La dérive du débit est constamment inférieure (à une exception près) aux 5% exigés par la norme. La régulation du débit de prélèvement est donc correcte ;
- L'écart relatif entre deux tubes est compris entre 5 à 7 %, (seules deux valeurs autour de 18 % sont notées mais restent acceptables). La mesure de benzène est donc validée pour chaque voie de chaque préleveur ;
- L'incertitude sur l'ensemble des moyens de mesure (préleveurs + analyseur) est comprise 2 et 20 % pour le benzène et donc inférieure aux 25 % d'incertitude de mesure exigés par la Directive pour le benzène) ;
- L'utilisation préleveurs : dans l'ensemble, ils sont simples d'utilisation.

Les conclusions de cette campagne de validation sur le terrain sont similaires à celles de la campagne de validation menée en 2011 sur la chambre de simulation au cours de laquelle les valeurs de dispersion, de dérive de débit et d'écart relatif entre deux tubes d'un même préleveur étaient du même ordre de grandeur.

Les essais en atmosphère simulée comme en atmosphère réelle confirment la possibilité de déployer les préleveurs testés pour la surveillance du benzène en air ambiant.

Ces résultats permettront de compléter le guide méthodologique du LCSQA pour la surveillance du benzène ainsi que le cahier des charges qui le complètera pour la mise au point des préleveurs « faits maison ».

➤ **Le cahier des charges techniques (phase de conception et de suivi métrologique lors de l'utilisation sur le terrain) pour les préleveurs « faits maison » des AASQA [15] :**

Pour la rédaction de ce cahier des charges, un questionnaire a été élaboré et envoyé aux AASQA au second semestre 2012 afin de dresser un bilan des AASQA utilisant des préleveurs pour la surveillance réglementaire du benzène et de mettre en relief les différents types de préleveurs utilisés (commerciaux ou conçus en propre par les AASQA).

De plus des rencontres et échanges ont eu lieu entre le LCSQA/EMD et ces AASQA et une version provisoire du cahier des charges de conception qui sera à terme intégrée dans le guide méthodologique pour la surveillance du benzène (à paraître au 1^{er} semestre 2013), est en cours de relecture par l'ensemble des intervenants.

Par conséquent, au cours de l'année 2013, le LCSQA mettra à jour le guide méthodologique pour la surveillance du benzène complet, comprenant un cahier de charges valable aussi bien pour les préleveurs dits « commerciaux » que pour les préleveurs dits « faits maison » et incluant les points suivants :

- cahier des charges à respecter pour la conception de tous les préleveurs ;
- procédures de tests de réception métrologique à effectuer avant mise en œuvre en station ;
- procédures de test et de maintenance pour le suivi du fonctionnement en station ; recommandations pour la mesure du benzène par prélèvement actif ; interprétation des résultats (calculs, incertitudes).

➤ **Veille technologique concernant la mesure automatique du benzène [15] :**

Pour ce faire, le LCSQA/EMD a mené une évaluation des rapports et certificats d'approbation de type des différents analyseurs automatiques utilisés en France pour la surveillance du benzène. Les différents analyseurs ont été évalués au regard de critères de performances donnés dans la norme EN 14662-3. Les différents constructeurs ou distributeurs dont les analyseurs automatiques sont utilisés pour assurer la mesure du benzène en France ont été contactés. Il s'agit des sociétés :

- Chromatotec (modèles AIRMOBTX et AIRTOXIC) ;
- Ecomesure (distributeur de la marque AMA Instruments GmbH, Allemagne). Les analyseurs GC 5000 BTX en version FID (DéTECTEUR à Ionisation de Flamme) et en version PID (DéTECTEUR à Photo- Ionisation) ;
- Environnement SA (modèle VOC72M, disponible uniquement en version avec détecteur à ionisation de flamme) ;

- Synspech Spectras B.V (modèle GC 955 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme).

L'ensemble des rapports de tests émis par le TÜV, le MCERTS, l'UMEG, etc. ont été analysés et pour chacun des critères de la norme EN 14662-3, une analyse de l'adéquation à la fois de la méthode utilisée pour évaluer ce critère mais aussi des résultats en termes de performances a été menée.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ces différents tests seront synthétisés lorsque l'ensemble des rapports seront remis aux constructeurs par les organismes en charge des essais (TÜV et MCERTS).

Par ailleurs, il convient de mentionner que les approbations de type sont valables pour tous les analyseurs fabriqués à la suite des analyseurs utilisés lors des tests d'approbation de type (numéro de série postérieur) ou dont la configuration technique correspond en tous points (version de software incluse) au modèle testé lors des test d'approbation de type (à ce titre il conviendra que le constructeur précise le numéro de série à partir duquel la configuration a été la même que pour l'analyseur testé). Ceci exclu par exemple, sauf mention contraire du fabricant, les analyseurs AIRMOBTX et AIRTOXIC fabriqués avant les analyseurs portant les numéros de série suivants : 20730509 ou 201390509 (à confirmer avec le constructeur de l'AIRMOBTX – FID) et 20430309 ou 20720509 (à confirmer avec le constructeur de l'AIRTOXIC – PID). De même, les analyseurs Synspech portant un numéro de série antérieur au GC 1545 ne sont pas approuvés par type.

Pour finir, les analyseurs VOC71M d'Environnement SA n'ont fait l'objet d'aucune démarche d'approbation de type, ils ont juste été intégrés à l'étude LCSQA de 2007. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme conforme à la norme EN 14667-3 et ne peuvent donc pas être utilisé pour la surveillance réglementaire du benzène conformément à la Directive 2008/50/CE.

Méthode indicative : utilisation des tubes passifs en conditions hivernales [15] :

Dans la continuité des travaux démarrés en 2008, et afin de valider en atmosphère réelle l'accord entre les valeurs des analyseurs automatiques et celles de l'échantillonnage passif basée sur l'analyse des tubes via la méthode analytique nouvellement développée en 2010 (avec mise en œuvre d'un « inlet split »), une campagne de mesures dans des conditions environnementales défavorables (basses températures et fortes humidités) a été réalisée par le LCSQA/EMD.

Pour cela, un site sur lequel les concentrations de benzène étaient supérieures au seuil supérieur d'évaluation ($3,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) a été retenu. Il s'agit du site de proximité industrielle de Feyzin sur le territoire d'Air Rhône-Alpes.

Pendant 7 semaines au cours de l'hiver 2012/2013, ont été placés en parallèle :

- L'analyseur automatique Perkin Elmer d'Atmo Rhône Alpes permettant la mesure de 31 précurseurs d'ozone dont le benzène
- Deux préleveurs actifs (de marque TERA); chacun permettant l'échantillonnage en parallèle de 2 tubes pendant 7 jours
- Des tubes passifs à échantillonnage radial (Radiello) équipé d'une cartouche adsorbante remplie de Carbograph 4 à raison de 6 tubes en parallèle
- Des tubes passifs à échantillonnage axial (type Perkin Elmer) rempli de Carbo-pack B à raison de 3 tubes en parallèle.

En premier lieu, il convient de noter que les conditions météorologiques en termes de température et d'humidité correspondent tout à fait à ce qui était attendu avec des températures moyennes sur 7 jours variant de 1 à 8°C et des humidités relatives moyennes sur 7 jours toujours supérieures à 90%.

Les analyses chimiques des tubes échantillonnés ont été réalisées selon la méthode analytique développée en 2010 pour les tubes Radiello [15].

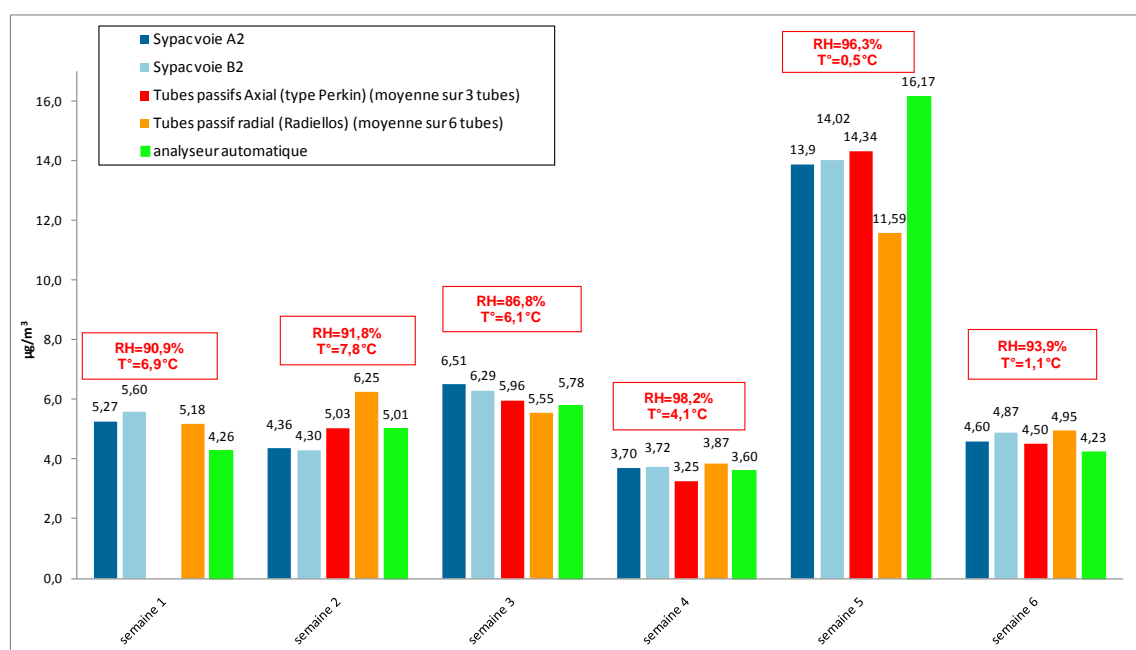


Figure 15 : Concentrations hebdomadaires en benzène sur la station de Feyzin (ATMO RH) au cours de l'hiver 2012/2013

Comme illustré par la Figure 15, les teneurs mesurées sont supérieures au seuil supérieur d'évaluation pour le benzène ($3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) quelle que soit la semaine. L'ensemble des résultats présentés ci-dessus permet de mettre en évidence une bonne cohérence entre les différentes techniques mises en œuvre pour la mesure du benzène.

A partir des résultats des 6 premières semaines, l'incertitude sur l'ensemble des moyens de mesure (préleveur actif + analyseur + échantillonnage passif) reste inférieur à 20% quelle que soit la semaine et l'écart entre les deux méthodes de référence mises en œuvre (échantillonnage actif et analyseur automatique) est compris entre 3 et 24% en fonction de la semaine considérée ce qui est compatible avec l'objectif de qualité exigée par la Directive concernant la surveillance du benzène qui fixe une incertitude de 25 % lorsque les concentrations sont supérieures au seuil supérieur d'évaluation (ce qui a été le cas lors des mesures réalisées sur le site de Feyzin).

5.1 SURVEILLANCE DES HAP [16, 17, 18]

Les principaux objectifs de travaux concernant les HAP sont de :

- accompagner la mise en place des préconisations de la directive, ainsi que celles des normes NF EN 15549 et 15980, dans l'ensemble du territoire, proposant une stratégie commune de surveillance et en réalisant des travaux visant à une meilleure qualité des mesures ;
- contribuer à l'élaboration de la norme CEN pour le prélèvement et l'analyse des autres HAPs dans l'air ambiant et initier les études sur les dérivés nitrés et oxygénés des HAPs afin d'avoir une connaissance approfondie de ces composés en vue d'une éventuelle normalisation et/ou d'une surveillance systématique.

Ainsi, les résultats des travaux effectués en 2012 sont présentés ci-dessous.

➤ **Comparaisons inter-laboratoires [16, 17] :**

Dans le cadre de l'assistance aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), un essai de comparaison inter laboratoires analytique a été organisé par l'INERIS en collaboration avec le LNE au second semestre 2012. Cet essai portait sur l'analyse du Benzo[a]Pyrène (B[a]P) et des autres HAP concernés par la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004 ainsi que sur le phénanthrène et le fluoranthène. Quatorze laboratoires ont participé à cette comparaison.

La norme NF EN 15549 étant seulement applicable pour le B[a]P, les laboratoires ont mis en œuvre leurs propres méthodes analytiques pour les autres HAP, ce qui permet d'obtenir des informations sur les performances analytiques des laboratoires et sur les améliorations possibles, et au final, de compléter les éléments de comparabilité des données au niveau national.

Cet exercice comprenait des matrices de concentrations différentes avec des niveaux variés afin de prendre en compte les gammes de travail habituelles des laboratoires réalisant l'analyse de filtres issus de prélèvements haut débit ou bas débit.

Le traitement statistique appliqué lors de cet exercice de comparaison inter laboratoire respecte les préconisations de la norme NF EN ISO/CEI 17043 et repose sur une analyse robuste des résultats.

Les laboratoires dépassant les seuils d'évaluations lors de l'évaluation d'aptitude par les scores Z et Zeta doivent mettre en place des actions correctives sur la méthode de mesure des composés incriminés. Lors de cette CIL, il est apparu qu'un plus grand nombre de laboratoires dépasse les seuils d'avertissements et d'action pour les scores Zeta en comparaison des Scores Z. Ceci indique que de façon générale les incertitudes des participants ont été sous-estimée et de ce fait l'incertitude calculée n'est pas suffisamment grande pour expliquer l'écart entre le résultat d'analyse et la valeur de référence assignée au matériau lors de l'essai. Les laboratoires concernés par une action ou un avertissement doivent revoir leur bilan d'incertitude pour voir si une source d'incertitude n'a pas été oubliée ou sous-estimée.

Les AASQA devront porter une grande attention aux limites de quantification de leurs laboratoires. En effet, seulement 5 laboratoires sur les 13 ayant rendu des résultats respectent les LQ compatibles aux prélèvements bas débits. Le respect des LQ doit être imposé par les AASQA et faire parti intégrante du cahier des charges rédigés pour les laboratoires.

Une attention toute particulière doit être portée par les AASQA utilisatrices de prélèvements bas débits qui occasionnent des incertitudes, LQ et valeurs de blancs analytiques plus contraignants.

Par rapport aux exigences de la directive, on constate une constance de la performance de l'ensemble des laboratoires pour le respect des incertitudes dans les gammes habituelles de concentrations analysées en air ambiant. Les dépassements des prescriptions de la directive ont eu lieu sur des matériaux d'essais peu chargés.

Ces résultats montrent l'importance de la participation régulière des laboratoires aux comparaisons inter laboratoires afin d'optimiser et valider continuellement leur(s) méthode(s) d'analyse(s) et le cas échéant d'identifier et de solutionner d'éventuels problèmes.

Par ailleurs, il a été plusieurs fois constaté des erreurs lors de la saisie des résultats. Les laboratoires sont donc invités à bien vérifier leur saisie avant validation du formulaire de saisie lors des futures CIL. La validation figeant définitivement les résultats fournis.

➤ **Essais terrain sur la stabilité des HAP après prélèvement [18] :**

L'objectif de cette étude était d'évaluer la stabilité des échantillons particuliers de HAP (filtres) lors de leur stockage dans le système de prélèvement et de compléter ainsi l'étude effectuée en 2010.

Dans ce cadre, quatre préleveurs haut débit DA-80 ont été mis en œuvre en parallèle sur un site urbain de Lyon (Air Rhône-Alpes) lors de l'été 2012 : un système de prélèvement de référence pour lequel le ramassage du filtre avait lieu à la fin de la période d'échantillonnage, un préleveur équipé d'un système de réfrigération des échantillons collectés, un système mis en œuvre dans une remorque climatisée et un système non réfrigéré.

Quatre périodes de stockage des échantillons ont été évaluées allant de 5 à 20 jours consécutifs avec un suivi de la température interne des préleveurs au niveau du stockage des filtres.

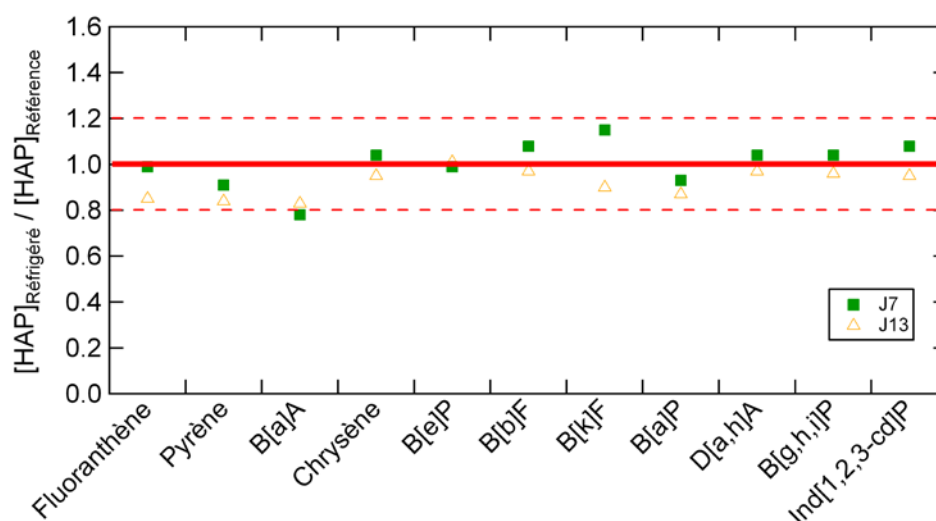


Figure 16 : Ratios individuels entre les concentrations en HAP déterminées avec le préleveur haut débit DA-80 réfrigéré et le préleveur de référence pour les différentes périodes de stockage du filtre prélevé au sein du préleveur (de 7 à 13 jours).

Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de montrer qu'aucune contamination significative des échantillons n'a été observée pour les blancs de terrain sur de telles périodes de stockage des filtres. Malgré des difficultés techniques rencontrées au cours de cette étude (notamment liées au système de réfrigération du préleveur DA-80 réfrigéré), les résultats ont permis de montrer la stabilité des échantillons de filtres HAP pour une période de 7 jours consécutifs (Figure 16). Ces résultats semblent raisonnablement extrapolables au cas d'un préleveur disposé dans un local climatisé. A partir de 13 jours, les pertes en HAP dans le cas d'un préleveur DA-80 non réfrigéré deviennent conséquentes et peuvent être de l'ordre de 70 % pour le B[a]P et le B[a]A.

Compte tenu des résultats obtenus lors de cette étude, le LCSQA recommande donc aux AASQA une période de stockage maximale de 7 jours consécutifs des échantillons collectés au sein des préleveurs réfrigérés ou mis en œuvre en station climatisée. Un suivi continu de la température interne du préleveur au niveau du stockage des échantillons, afin de s'assurer du bon fonctionnement du système de réfrigération des échantillons ou de climatisation de l'enceinte accueillant le préleveur, est toutefois indispensable. Enfin, dans le cas présent, les blancs de terrain doivent subir la même procédure que les échantillons et devront donc être stockés dans le préleveur pour la même durée que les filtres collectés afin de s'assurer qu'aucune contamination n'ait eu lieu.

➤ **Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme :**

La première partie du bilan national des concentrations de HAP mesurées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) en application de la IVème directive fille (2004/107/CE) a été réalisée en 2011. Pour l'année, 2012, cette étude a été poursuivie mais a nécessité la remise en forme et la refonte complète de la base de données afin de pouvoir réaliser des traitements informatiques (génération de cartographie) et une étude statistique approfondie. Un exemple de cartographie obtenue pour les concentrations moyennes annuelles en B[a]P pour 2011 est présenté en Figure 17.

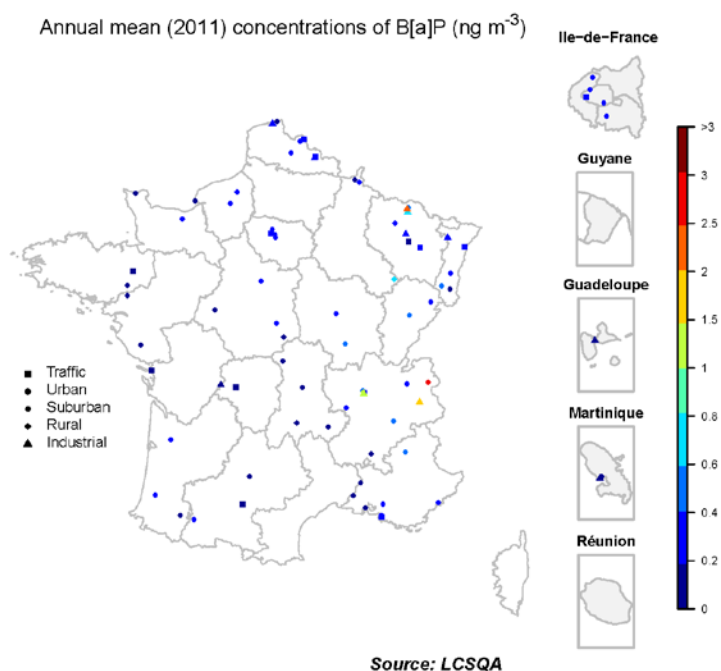


Figure 17 : Cartographie des concentrations atmosphériques moyennes annuelles du B[a]P sur la fraction PM_{10} des particules (2011)

Ainsi, en 2013 l'étude des évolutions comparées des concentrations et des profils HAP à long terme vis-à-vis des autres polluants (PM_{10} , NO_x ...) pourra être appréhendée. Il est également prévu de se focaliser sur certains sites afin d'essayer d'évaluer et de comprendre les tendances à long terme observées en lien avec les sources potentielles des HAP ou tout autre facteur qu'il soit climatique, analytique, etc.

5.2 SURVEILLANCE DES MÉTAUX LOURDS [19]

La plupart des AASQA effectuent depuis 2007 de façon continue ou ponctuelle, l'évaluation ou la surveillance du Pb, As, Cd et Ni dans les PM₁₀ en réponse aux directives européennes (2008/50/CE et 2004/107/CE).

Les objectifs du LCSQA/EMD sont d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA, de procéder à des travaux permettant de garantir la qualité des résultats, de participer activement aux travaux de normalisation européens et de réaliser une veille technologique sur les nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse susceptibles d'optimiser les coûts.

Au cours de l'année 2012, les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture et contrôle des blancs des filtres vierges en fibre de quartz fournis aux AASQA.
- Bilan des mesures de métaux dans les PM₁₀ issues de l'évaluation ou de la surveillance effectué par les AASQA entre 2005 et 2011.

➤ **Fourniture et contrôle des filtres vierges fournis aux AASQA :**

Des filtres sont achetés par lots et leurs caractéristiques chimiques sont contrôlées, avant d'être redistribués aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2012, 5400 filtres en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 17 AASQA différentes.

Les teneurs en Cd, Ni, As et Pb sont ainsi fournies aux AASQA ainsi que des teneurs indicatives pour le V, le Cu, le Mn, le Co, le Cr et le Zn.

➤ **Bilan de la mesure des métaux en France entre 2005 et 2011 :**

La représentation cartographique fait apparaître certaines zones géographiques n'ayant pas encore été évaluées et met en évidence les zones potentiellement à risques de dépassement (voir figure 18 pour le Ni).

Ainsi ce bilan a fait apparaître que :

- Les 53 stations fixes et 116 campagnes de prélèvements mises en œuvre durant la période 2005 – 2011 n'ont donné lieu qu'à un nombre limité de valeurs excédant le seuil d'évaluation inférieur (SEI), le seuil d'évaluation supérieur (SES) ou valeurs cibles, entraînant au niveau de la moyenne annuelle, assez peu de dépassements de SEI (6 AASQA concernées) ;
- Les 4 éléments réglementés sont impliqués dans ces dépassements qui sont plus généralement observés pour des sites de proximités industriels ;
- Les stratégies adoptées par chaque AASQA sont variables quant au choix des sites surveillés (83 urbain/périurbains, 61 industriels, 13 trafics, 10 ruraux), de la fréquence (plutôt des mesures indicatives) et de la durée des mesures (principalement hebdomadaire) mises en place ;
- Les moyennes de « bruit de fond » au niveau national ont peu évolué entre les deux périodes investiguées (1999-2005 vs 2005-2011). A proximité d'émetteurs industriels, seules les concentrations en Pb affichent une diminution significative au cours des 5 dernières années ;

- Les industries potentiellement émettrices de métaux réglementés sont la sidérurgie, la métallurgie, la cokerie, la chimie et pétrochimie, la production d'énergie, le traitement des déchets et l'industrie minérale.

Cartographie des concentrations de nickel
Moyenne des années 2005-2011
mesures AASQA

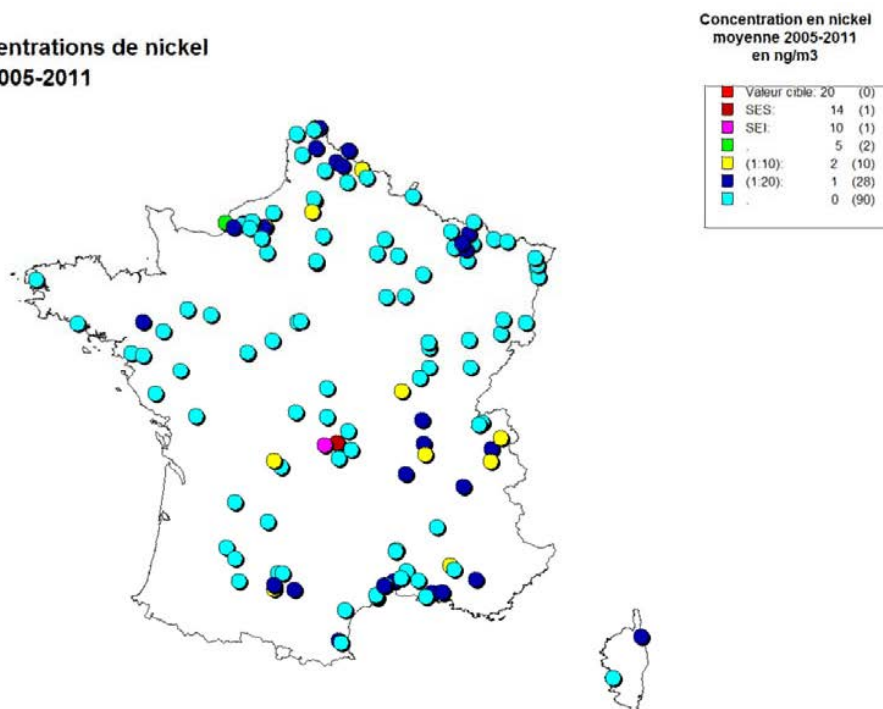


Figure 18 : Carte des concentrations moyennes en Ni pour la période 2005-2011

A l'exception de certains sites industriels, les niveaux moyens de concentrations mesurés jusqu'à présent sur le territoire sont très inférieurs au seuil d'évaluation minimal (SEI) au dessous duquel, aucune mesure n'est requise au niveau européen. Ces résultats confirment donc les observations effectuées lors du bilan précédant pour la période 1999-2005. Les données issues des évaluations préliminaires associées à une bonne connaissance des inventaires d'émissions pourraient donc être à la base des estimations objectives de la qualité de l'air ambiant pour les métaux. Des travaux dans ce sens seront menés par le LCSQA en 2013.

5.3 SURVEILLANCE DU MERCURE GAZEUX [20]

Des travaux d'évaluation d'analyseurs automatiques ainsi que des campagnes de caractérisation des niveaux de concentration dans l'air ambiant ont été menés entre 1999 et 2002 par le LCSQA/INERIS. En 2010 un bilan de ces travaux a été réalisé.

La Directive Européenne (2004/107/CE) décrit les éléments à mettre en place pour le suivi du mercure dans l'air ambiant. Contrairement aux HAP et métaux particuliers, le document ne fixe pas de valeur cible pour ce composé. Dans ce contexte particulier, des préconisations portant sur les analyseurs disponibles et leurs caractéristiques métrologiques ont été effectuées en 2011. Les travaux de 2012 ont porté sur la réalisation de travaux complémentaires effectués sur des analyseurs Tekran et Lumex en fonctionnement dans les AASQA ou le LCSQA, et visant à affiner les préconisations sur ces analyseurs.

Le Lumex RA915AM et les 2 analyseurs Tekran 2537 du LCSQA/INERIS ainsi que les Tekran 2537 équipant AirNormand, Air Rhône/Alpes et l'EMD ont été regroupés en septembre 2012 au laboratoire d'évaluation du LCSQA/INERIS pour y subir une série de contrôles métrologiques (linéarité, répétabilité, dérive). A noter que ces essais ont dû être répétés en raison de dysfonctionnements observés sur certains appareils Tekran (variation brutale de la ligne de base, décalage systématique important entre les 2 cartouches de piégeage, consommation de gaz élevé,...) et sont à finaliser pour le Lumex (testé individuellement en raison de son débit élevé).

Les appareils en cause seront réexaminés dans le détail durant l'année 2013 et feront l'objet de tests spécifiques afin d'identifier l'origine de ces dysfonctionnements. De plus, les données du test de linéarité seront mises à profit pour estimer l'incertitude de mesure.

Cinq appareils (4 Tekran, 1 Lumex) ont été également regroupés durant 3 semaines en octobre-novembre 2012 pour la réalisation d'une campagne de terrain à proximité d'une source industrielle de mercure. Une unité de production de soude par procédé électrolytique a été retenue en raison de la large amplitude des concentrations potentiellement observées à faible distance (dans l'enceinte de l'entreprise) de l'atelier de production.

Un des objectifs de cette campagne était de vérifier la cohérence des mesures entre des appareils de principe de mesures différents et, dans le cas des Tekran, entre appareils aux réglages (gain et offset) différents. Les figures 19 et 20 présentent les profils de concentration mesurés sur 2 jours différents. On pourra noter la bonne cohérence des mesures de l'ensemble des analyseurs sur l'ensemble de la gamme de mesure.

Le second objectif était d'utiliser les données de mesures afin d'estimer l'incertitude de mesure expérimentale pour des conditions de terrain. Cette incertitude sera à rapprocher de celle déterminée dans les conditions de laboratoire.

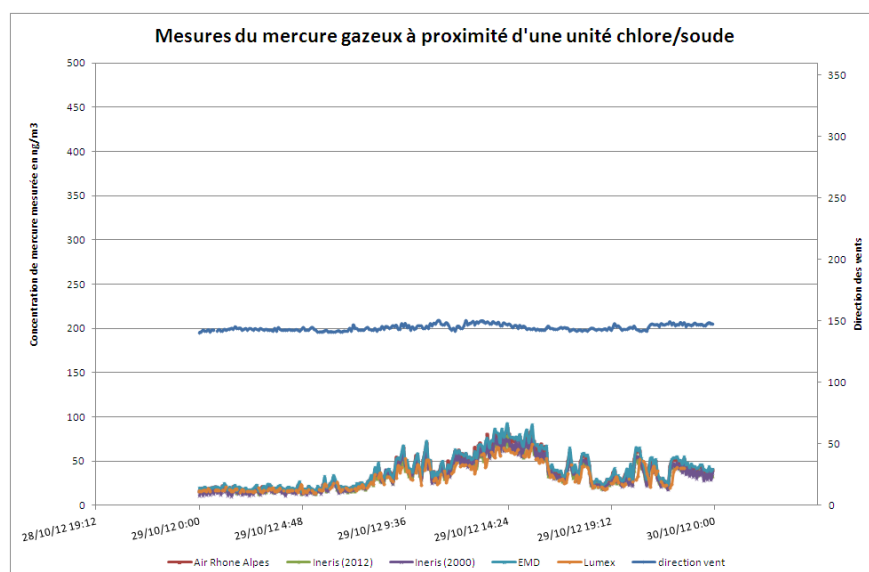


Figure 19 : Mesure du mercure à proximité d'une unité chlore/soude le 29 octobre 2012

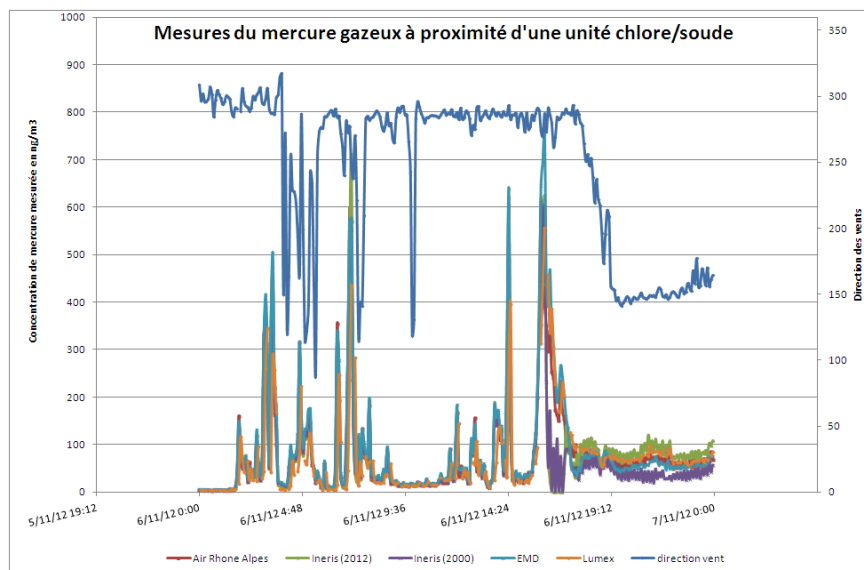


Figure 20 : Mesure du mercure à proximité d'une unité chlore/soude le 6 novembre 2012

6. MÉTROLOGIE DES POLLUANTS NON RÉGLEMENTÉS

Depuis toujours le LCSQA s'est attaché à accompagner le dispositif national de surveillance pour un certain nombre des polluants non réglementés. Des travaux de veille mais également des travaux métrologiques visent ainsi l'harmonisation et l'amélioration de la mesure de ces polluants au niveau national.

6.1 MESURE DES PESTICIDES [21, 22, 23]

Les multiples campagnes de mesures conduites par les AASQA selon les exigences des normes expérimentales nationales ont permis d'identifier les substances pesticides et leurs concentrations sur l'ensemble du territoire à différentes périodes de l'année. Les travaux du LCSQA contribuent à la validation de ces données de mesures par la consolidation des normes en vigueur grâce à la réalisation de tests de performance de piégeage des substances et diverses améliorations méthodologiques (composés volatils, composés polaires). L'ensemble de ces informations demande à être compilé et diffusé afin d'harmoniser les pratiques au plus proche des évolutions méthodologiques et de valoriser les données recueillies.

Ainsi les travaux de 2012 ont porté sur :

➤ **Utilisation de l'outil Sph'Air pour la hiérarchisation des produits phytosanitaires [21, 22] :**

Sph'Air a été développé entre 2002 et 2005 à l'INERIS dans le cadre d'un projet financé par les Ministères de l'Agriculture et de la Pêche, et de l'Écologie et du Développement Durable. Sa mise au point a été encadrée par un groupe de pilotage composé d'experts représentant aussi bien des organismes de recherche, des associations de surveillance de la qualité de l'air, des industriels que des décideurs (Gouzy et al., 2005)².

L'outil Sph'Air pour l'identification et la classification des substances phytosanitaires à surveiller de façon prioritaire dans l'air a été mis en œuvre deux fois en 2012 : pour proposer une liste spécifique des substances phytosanitaires spécifiques à la Région Rhône-Alpes et pour mettre à jour la liste socle nationale.

➤ **Développement d'une méthode de prélèvement et d'analyse du glyphosate dans l'air ambiant [23] :**

Cette étude avait pour objectif de développer une méthode adaptée à la spécificité des caractéristiques du glyphosate comparé à une large majorité de composés phytosanitaires, permettant ainsi de répondre aux interrogations des AASQA quant à sa présence dans l'air ambiant. Cet intérêt se justifiait par le fait que le glyphosate reste l'herbicide le plus employé en France. Il convenait donc :

- d'identifier les supports de prélèvements et techniques d'extraction adéquats à la métrologie du glyphosate et de son principal métabolite (AMPA),
- de tester en laboratoire les supports sélectionnés afin d'étudier les performances des méthodes analytiques à mettre en œuvre pour quantifier le glyphosate et ses métabolites (rendements d'extraction notamment) ; et de tester leur compatibilité avec les préleveurs habituellement mis en œuvre (DA80, Partisol),
- de réaliser une campagne de mesure sur site du glyphosate afin de vérifier les performances de la méthode mise au point en laboratoire en conditions réelles.

Les conclusions de ces travaux conduisent à préconiser le prélèvement du glyphosate sur filtre en microfibre de quartz, puis de réaliser l'extraction à l'eau acidifiée (HCl 0,1%) dans un bain d'ultra-sons durant 15 minutes. On notera que certains tests complémentaires de validation mériteraient d'être effectués dans la perspective de la rédaction d'une norme spécifique. L'analyse s'effectue selon la méthode normalisée par dérivatisation post colonne et quantification sur chaîne HPLC avec détecteur fluorimétrique.

² Gouzy, A., Farret, R. et Le Gall, A.C., 2005. Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien : approche par hiérarchisation, Rapport INERIS n° DRC - 05 - 45936 - 95 - AGo. (www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=2548).

Les mesures de terrain ont montré des niveaux de concentrations quantifiables, avec une augmentation de la teneur en glyphosate à partir du jour de traitement (0,25 à 0,54 ng/m³) par rapport aux jours précédant le traitement (0,03 à 0,07 ng/m³). De plus, cette augmentation de la concentration a également été constatée les jours suivants le traitement, impliquant une certaine rémanence de la substance dans l'air.

On retiendra toutefois que les mesures ont été effectuées à courte distance du traitement (limite de parcelle), et que dans ces conditions les concentrations mesurées restent très faibles (<1ng/m³).

6.2 MESURE DES PARTICULES SUB-MICRONIQUES [24]

La communauté européenne de la surveillance de la qualité de l'air s'est engagée depuis quelques années vers des actions prospectives dédiées aux particules submicroniques. Un groupe de travail (GT 32) a notamment été créé au sein du CEN TC 264 afin d'émettre des recommandations sur la mesure de la concentration en nombre et de la granulométrie des aérosols.

Dans ce contexte, le LCSQA/INERIS réalise des tests d'évaluation instrumentale ainsi que des études de cas sur cette thématique depuis 2003. En particulier, il assure depuis cette date un suivi des particules submicroniques sur le site de fond urbain de Gennevilliers en collaboration avec AIRPARIF lors de campagnes de mesure reconduites annuellement, jusqu'à 2012. Des campagnes estivales ont également été réalisées sur ce site en 2005, 2009 et 2010 afin d'étudier la variabilité saisonnière des concentrations et sources de particules ultrafines.

Les travaux de 2012 ont essentiellement porté sur la préparation et la réalisation d'exercices d'intercomparaison de granulomètres de type 3031 (commercialisé par la société TSI).

En effet, en réponse à des sollicitations régionales, certaines AASQA ont récemment acquis des granulomètres de ce type pour la mesure des particules ultrafines. Trois d'entre elles (Air Rhône-Alpes, AirAq et Air PACA) sont actuellement équipées de modèles 3031. Cet instrument présente l'intérêt de ne pas utiliser de source radioactive ni de butanol contrairement à la plupart des granulomètres de type SMPS disponible sur le marché.

Afin de garantir la qualité des données fournies par cet instrument, pour lequel les retours d'expérience restent très limités, une étroite collaboration a été engagée entre le LCSQA/INERIS et Air Rhône-Alpes. Il a par exemple été demandé à la société TSI de faire procéder à la comparaison des granulomètres de type 3031 acquis par Air Rhône-Alpes avec un SMPS conçu par l'IfT Leipzig. Cet institut est en effet considéré comme la référence européenne en matière de surveillance des particules ultrafines en air ambiant (notamment dans le cadre des programmes EMEP et ACTRIS, ainsi que du réseau GUAN). Un protocole d'intercomparaison a été proposé à l'IfT ainsi qu'à la société TSI, qui l'ont approuvé. Ce protocole comprenait deux campagnes, effectuées Leipzig en janvier et octobre 2012, afin d'étudier une éventuelle dérive dans le temps. Une troisième campagne aura lieu en 2013.

De plus, afin d'évaluer la reproductibilité des instruments d'AirAq et d'Air Rhône-Alpes simultanément et en conditions réelles « d'utilisation AASQA », le LCSQA/INERIS a organisé une intercomparaison dans la station de Creil-Faiënerie (Atmo Picardie). Cette étude a eu lieu du 26 juin au 9 juillet 2012. Au cours de cette campagne, un granulomètre de type SMPS (TSI) a également été mis en œuvre et utilisé comme référence.

Bien qu'il faille attendre les résultats de la troisième intercomparaison à Leipzig (premier trimestre 2013) pour statuer définitivement sur l'aptitude et l'intérêt du granulomètre de type 3031 pour la surveillance en AASQA, il est d'ores et déjà possible d'esquisser un premier bilan de ces travaux. Leur mise en œuvre en station est relativement simple mais plusieurs cas de pannes ou de mal-fonctionnement ont été observés depuis début 2012 pour les instruments d'Air Rhône-Alpes et mi-2012 pour ceux d'AirAq, notamment pendant les exercices d'intercomparaisons.

Lors de ces campagnes à Leipzig et Creil, des écarts significatifs vis-à-vis des critères définis par le protocole commun ont été observés. En particulier, les comparaisons par rapport à la « méthode de référence » (SMPS IfT) d'octobre 2012 indiquent une tendance à la surestimation (e.g. de 10 à 40%) pour les classes de taille les plus fines (20-30nm, 30-50nm et 50-70nm) et à la sous-estimation (jusqu'à 20%) pour les classes de taille les plus grosses (>100nm). Concernant les tests de reproductibilité, malgré des résultats globalement satisfaisants, l'inhomogénéité des protocoles de calibration (e.g. à l'aide du SMPS IfT pour les instruments d'Air Rhône-Alpes et du SMPS TSI pour ceux d'AirAq et Air PACA) pourrait engendrer une différence de comportement d'un analyseur à l'autre en fonction des situations (e.g. Figure 21).

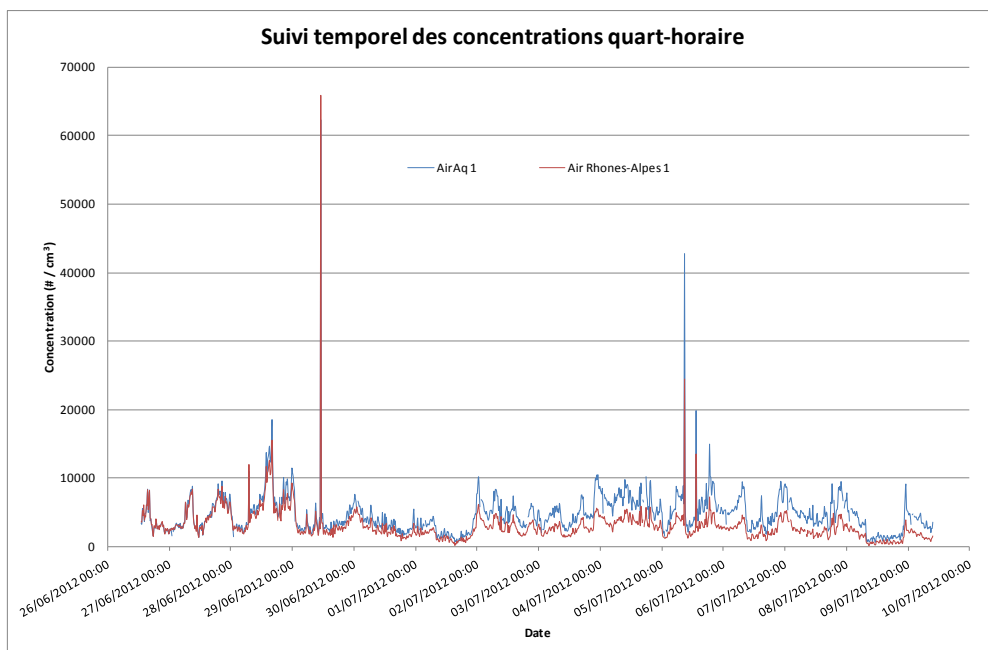


Figure 21 : Suivi temporel des concentrations en nombre de particules fines et ultrafines mesurées par deux granulomètres de type 3031 (TSI) lors de la campagne d'intercomparaison de Creil-Faiënerie (été 2012).

Ainsi, à fin 2012, le bilan de l'évaluation du granulomètre 3031 reste mitigé. Il convient néanmoins d'insister sur les difficultés techniques inhérentes à la mesure des particules ultrafines et sur l'incertitude relativement importante associée à ces mesures, même lorsqu'elles sont réalisées à l'aide de granulomètres de type SMPS. Un bilan complet de ces travaux sur le 3031 sera publié en 2013.

Le LCSQA souhaite pouvoir poursuivre ce type d'études en lien avec les problématiques sanitaires et la recherche d'indicateurs pertinents pour l'évaluation des politiques d'amélioration de la qualité de l'air.

Un premier aperçu des colinéarités et différences pouvant être observées entre les mesures de Black Carbon et celles de concentrations en nombre sera vraisemblablement disponible début 2013 en partenariat avec AirAq sur la station de fond de Talence, accueillant un Aethalomètre (dans le cadre du programme CARA, cf. 3.5) et un granulomètre de type 3031.

6.3 NUISANCES OLFACTIVES. MESURE DE L'AMMONIAC ET DE H₂S [25, 26]

L'intensification de l'agriculture et l'augmentation de l'utilisation d'engrais azotés ont eu pour effet d'accroître d'un facteur deux les émissions d'ammoniac (NH₃) en Europe au cours du siècle dernier. En France, les émissions en provenance du secteur agricole représentent plus de 95% des émissions totales de ce composé (CITEPA, 2011).

La détermination sélective de l'ammoniac dans l'atmosphère apparaît d'un grand intérêt pour satisfaire à plusieurs objectifs :

- quantifier sur le long-terme les variations temporelles et spatiales des concentrations en ammoniac, permettant ainsi de vérifier la conformité des réductions vis-à-vis des objectifs fixés et de mesurer l'efficacité des actions engagées;
- qualifier et quantifier le rôle de l'ammoniac sur la formation de particules en suspension (composé précurseur du nitrate et sulfate d'ammonium). *Ce sujet est d'ores et déjà traité dans la fiche CARA du LCSQA ;*
- évaluer les performances des modèles de chimie de l'atmosphère et les modèles de transport (ex. : modèle FRAME utilisé au Royaume-Uni en compléments des données NH₃ en provenance de 95 sites de mesure répartis sur tout le territoire).

De plus, il convient de noter que le CEN TC 264 « Qualité de l'air » envisage d'introduire la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant comme futur sujet de travail, dans l'optique d'élaborer un document normatif européen.

Dans ce contexte les travaux du LCSQA en 2012 ont concerné la rédaction de deux documents bibliographiques permettant :

- de prendre en compte les spécificités liées à la mesure de l'ammoniac : principales sources ; méthodologies et techniques de surveillance utilisées pour les mesures de concentration en ammoniac (et en espèces ammoniacuées) dans l'atmosphère ;
- d'établir un bilan des pratiques mises en place dans les différents Etats membres : niveaux de concentrations observés en air ambiant ; stratégies de mesure adoptées.

De plus, à la demande des AASQA, un bilan bibliographique a été effectué sur la mesure du H₂S dans l'air ambiant.

Ainsi, les bilans bibliographiques effectués sur les techniques disponibles sur le marché pour la mesure de ces composés, ont été établis sur la base des informations publiques disponibles auprès des différents constructeurs ou fournisseurs de matériel et support d'analyse. Par conséquent, les données reportées dans ce document doivent être prises avec précautions et à titre d'illustrations.

➤ **Mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant [25, 26] :**

Les émissions d'ammoniac NH₃ sont principalement issues des activités agricoles (élevage et utilisation de fertilisants). Le transport routier est également émetteur mais dans une bien moindre mesure. Ses émissions sont cependant en augmentation, du fait de l'introduction progressive des pots catalytiques sur les véhicules. NH₃ est le principal contributeur aux phénomènes d'acidification des eaux et des sols et d'eutrophisation des milieux aquatiques mais joue également un rôle important dans la formation d'aérosols (chlorure, sulfate et nitrate d'ammonium).

Concernant le contexte réglementaire pour la surveillance de l'ammoniac, le bilan effectué met en évidence que la stratégie de mesure de ce polluant va être influencée par la révision prochaine de 2 textes : la Directive n°2001/81/CE (dite « Directive NEC », révision prévue en 2013)³ et le Protocole de Göteborg relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique (révision en cours). Ces 2 textes ont à l'origine permis de fixer des plafonds nationaux d'émission pour NH₃ pour tous les Etats membres. Ces deux textes vont se renforcer afin d'établir de nouveaux plafonds à atteindre d'ici 2020 (pour les 4 polluants SO₂, NO_x, les COVnm et NH₃ et intégration des PM_{2,5}). En particulier, la révision de la directive NEC s'appuiera sur la stratégie thématique sur la pollution atmosphérique (réduction d'ammoniac de 27% par rapport aux niveaux de 2000).

Les niveaux de concentration observés dans l'air ambiant sont très variables, en fonction de la typologie de site et de la technique de mesure. Par exemple, une gamme de mesures sur 1 semaine par technique passive entre 15 et 25 µg/m³ a été observée au printemps sur un site trafic à Rome⁴.

Pour ce qui concerne la mesure de l'ammoniac trois méthodes intégratives ont été identifiées dans le bilan bibliographique :

- Les denuders : technique basée sur l'absorption de l'ammoniac gazeux au sein d'un dépôt présent sur les parois internes d'un tube en verre. Utilisés seuls, les denuders ne permettent de mesurer que la fraction gazeuse de l'ammoniac ;

³ Directive 2001/81/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques

⁴ "Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy"; C. Perrino, M. Catrambone - Atmospheric Environment 38 (2004) 6667-6672

- Les cartouches de spéciation : La méthode consiste à prélever l'air ambiant au travers d'un denuder en nid d'abeille dont la surface est au préalable conditionnée spécifiquement pour le gaz à mesurer par dépôt d'une solution d'absorption. L'air échantillonné est ensuite filtré sur filtre en fibres de quartz pour retenir la fraction particulaire ;
- Les tubes passifs : le principe de cette technique est l'absorption de l'ammoniac gazeux après diffusion au travers d'un corps poreux. La cartouche du tube passif est un tube en polyéthylène microporeux imprégné d'acide phosphorique. L'ammoniac est piégé sous forme d'ion ammonium. D'après les fournisseurs (ex : Passam, Radiello, Ogawa...), en jouant sur les temps d'exposition des capteurs passifs, il est possible d'obtenir une précision de l'ordre de 0,001 mg/m³ sur une gamme allant jusqu'à 1 000 mg/m³.

Il convient de noter que certains Etats Membres ont basé leur stratégie de surveillance de l'ammoniac sur une combinaison de ces techniques (ex : le Royaume-Uni avec le réseau NAMN (National Ammonia Monitoring Network) comportant 95 sites découpés de la manière suivante : 59 sites équipés de la technique par denuder et 49 sites munis de tubes à diffusion (avec 12 sites en commun pour le calage des mesures passives par rapport aux denuders) ⁵.

Pour la mesure en continu de l'ammoniac plusieurs appareils existent faisant appel aux principes suivants : les denuders automatiques (chromatographie ionique, absorption moléculaire), la détection par chimiluminescence, par spectroscopie photoacoustique, par absorption infrarouge à transformée de Fourier, par perméation de membrane (conductivité), par DOAS (Differential Optical Absorbance Spectroscopy) et par OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Les gammes de concentration balayées allant de 0,007 à 10,5 mg/m³ en fonction des appareils.

➤ **Mesure du H₂S dans l'air ambiant [25] :**

L'hydrogène sulfuré est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et certaines sources chaudes (geysers). Les décompositions bactériennes de la matière organique, de marécages, de la surface des océans génèrent de l'hydrogène sulfuré. Il est également produit par des activités industrielles comme la transformation de produits alimentaires, le traitement des eaux usées, le traitement des déchets, les hauts fourneaux, les papeteries, les tanneries et les raffineries.

Compte tenu du faible seuil olfactif de cette substance 0,5 à 10 ppb, il est nécessaire dans le domaine des odeurs notamment de disposer de méthodes très sensibles.

⁵ "Assessment of Ammonia and Ammonium Trends and Relationship to Critical Levels in the UK National Ammonia Monitoring Network (NAMN)", Y. Sim Tang, Ulrike Dragosits, Netty van Dijk, Linda Love, Ivan Simmons, Mark A. Sutton, Atmospheric Ammonia (2009), pp 187-194

Concernant les méthodes intégratives, des tubes passifs sont disponibles pour la mesure du H₂S. Selon les temps d'exposition des capteurs passifs et de la température d'exposition, il est possible d'obtenir une précision de l'ordre de 0,0001 mg/m³ sur une gamme allant jusqu'à 1 000 mg/m³.

Pour ce qui concerne les méthodes semi-continues et continues, trois techniques ont été identifiées :

- La chromatographie en ligne : mesure in situ par chromatographie en phase gazeuse et détection par photométrie de flamme (cycles de 12 minutes, LQ = 10 µg/m³)
- Un détecteur portable : composé d'un mince film d'or qui en présence d'H₂S subit une augmentation de la résistance électrique proportionnelle à la masse d'H₂S présente dans l'échantillon ou dans l'air ambiant directement. Le temps de réponse varie de 12 à 52 secondes et la gamme de mesures est de 0,003 à 50 ppm. Il est à noter que les substances comme le chlore, l'ammoniac, le dioxyde d'azote et la plupart des mercaptans sont susceptibles de faire réagir le film d'or.
- Un capteur intégré : Le système est constitué d'un capteur ampérométrique, d'un système de prélèvement d'air dynamique, d'un filtre et d'un circuit électronique permettant un affichage en temps réel de la concentration mesurée. En fonction des fournisseurs et des modèles, la limite de détection peut être de quelques ppb. Différentes plages de mesures allant jusqu'à 1000 ppb sont disponibles. Il est à noter que des composés soufrés réduits autres que l'H₂S sont des interférents au capteur.

7. COLLABORATIONS

Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Chambéry)

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble)

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif sur Yvette)

LECES (Maizières les Metz)

Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP, Paris)

8. RAPPORTS ET PRODUITS DE SORTIE

[1] Métrologie des Appareils de mesure – Etude 2/1. Evaluation des performances métrologique des appareils pour la mesure de NO₂. S. Crunaire. LCSQA/EMD – convention 2200624769, 2012.

[2] Métrologie des Appareils de mesure. Test sur les sècheurs NO_x. N. Bocquet. LCSQA/INERIS - DRC-12-126710-13302A, 2012.

[3] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}. Suivi et optimisation de l'utilisation des TEOM-FDMS. Bilan d'activité et perspectives d'évolution du guide méthodologique. S. Verlhac. LCSQA/INERIS - DRC-12-126714-13966A, 2012.

[4] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5} – Etude 3/2. Mesure des particules en suspension par absorption de rayonnement bêta. F. Mathé, B. Herbin, S. Crunaire. LCSQA/EMD - convention 2200624769, 2012.

[5] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}. Suivi de l'équivalence des appareils de mesure automatique homologués en PM₁₀ - Campagne hiver 2012 à Metz Borny. O. Favez, D. Durant. LCSQA/INERIS - DRC-12-126714-08881A, 2012.

[6] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}. Suivi de l'équivalence des appareils de mesure automatique homologués en PM₁₀ - Campagnes 2012 à Douai-Dorignies. R. Aujay, O. Favez. LCSQA/INERIS - DRC-12-126714-08885A, 2012.

[7] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}. Bilan des campagnes 2011-2012 de suivi d'équivalence des TEOM-FDMS en PM₁₀. O. Favez. LCSQA/INERIS - DRC-12-126714-14223A, 2012.

[8] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}. Retour d'expérience sur l'utilisation d'un indicateur optique de type FIDAS 200 - Campagne 2012 à Douai-Dorignies. Etude 3/1. R. Aujay. LCSQA/INERIS - DRC-12-126714-11062A, 2012.

[9] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5} - Caractérisation Chimique des Particules. Mise en œuvre d'un « modèle récepteur » de type PMF (« Positive Matrix Factorization ») pour l'identification et la quantification des principales sources de PM en site urbain. O. Favez. LCSQA/INERIS - DRC-12-126716-14225A, 2012.

[10] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5}. Evaluation de la contribution des embruns marins aux dépassements des valeurs limites fixées pour les PM₁₀ à Saint-Pierre de La Réunion. O. Favez (LCSQA), C. Bhugwant (ORA). LCSQA/INERIS - DRC-12-126716-08887A, 2012.

[11] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5} - Caractérisation Chimique des Particules. Synthèse des travaux 2012 du programme CARA. O. Favez. LCSQA/INERIS - DRC-12-126716-14226A, 2012.

[12] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5} - Caractérisation Chimique des Particules. Veille sur les études de caractérisation des PM. L. Chiappini. LCSQA/INERIS - DRC-12-126716-10615A, 2012.

[13] Métrologie des particules PM₁₀ et PM_{2.5} - Caractérisation chimique des Particules. Carbone élémentaire ou black carbon ? O. Favez (LCSQA/INERIS), C. Ampe (AIRPARIF), C. Bret (Air Rhône-Alpes). LCSQA/INERIS - DRC-12-126716-12912A, 2012.

- [14] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds. Surveillance du benzène. S. Fable, L. Chiappini. LCSQA/INERIS - DRC-12-126718-07573A, 2012.
- [15] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds. Etude 4/1. Surveillance du benzène. S. Crunaire, N. Locoge, T. Léonardis. LCSQA/EMD - convention 2200624769, 2012.
- [16] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds. Comparaison interlaboratoires sur les HAP. Rapport intermédiaire. S. Verlhac (LCSQA/INERIS), B. Lalère (LCSQA/LNE). LCSQA/INERIS - DRC-12- DRC-12-126720-13396A, 2012.
- [17] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds. Comparaison interlaboratoires sur les HAP. Rapport final. S. Verlhac (LCSQA/INERIS), B. Lalère (LCSQA/LNE). LCSQA/INERIS - DRC-12- DRC-12-126720-13967A, 2012.
- [18] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds Etude de la stabilité des échantillons de filtres HAP lors de leur stockage dans le système de prélèvement. A. Albinet. LCSQA/INERIS - DRC-12-126720-13465A, 2012.
- [19] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds. Etude 4/3. Surveillance des métaux dans les particules en suspension. L. Alleman (LCSQA/EMD), T.Macé (LCSQA/LNE). LCSQA/EMD - convention 2200624769, 2012.
- [20] Métrologie du benzène, HAP et métaux lourds. Surveillance du mercure gazeux. Contrôle métrologique des analyseurs LCSQA et AASQA et tests terrain. F. Marlière. LCSQA/INERIS - DRC-12-126722-14191A, 2012.
- [21] Métrologie des polluants non réglementés. Hiérarchisation à l'aide de l'outil Sph'Air des pesticides susceptibles d'être surveillés de façon prioritaire dans l'air : application pour Rhône-Alpes. A. Gouzy. LCSQA/INERIS - DRC-12-126724-09578A, 2012.
- [22] Métrologie des polluants non réglementés. Hiérarchisation à l'aide de l'outil Sph'Air des pesticides susceptibles d'être surveillés de façon prioritaire dans l'air : Application à l'échelle nationale pour les données de l'année 2010. A. Gouzy. LCSQA/INERIS - DRC-11-118210-13896A, 2012.
- [23] Métrologie des polluants non réglementés. Prélèvement et analyse du glyphosate. F. Marlière. LCSQA/INERIS - DRC-12-126724-14190A, 2012.
- [24] Métrologie des polluants non réglementés. Mesure des particules submicroniques. Intercomparaison des granulomètres 3031 : synthèse des travaux 2012. A. Ustache. LCSQA/INERIS - DRC-12-126726-14214A, 2012.
- [25] Métrologie des polluants non réglementés. Techniques de mesures de l'ammoniac et de l'hydrogène sulfuré dans l'air ambiant. A-S. Clincke. LCSQA/INERIS - DRC-12-126712-13001A, 2012.
- [26] Métrologie des polluants non réglementés. Etude 5/3. Bilan bibliographique sur la mesure de l'ammoniac. S. Crunaire. LCSQA/EMD - convention 2200624769, 2012.

9. PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Cartography and long term trends (1998-2011) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in France. A. Albinet, M. Beauchamp, G. Harel, L. Malherbe and E. Leoz. European Aerosol Conference, Granada, 2012.

High contribution of sea salt aerosols on atmospheric particles measured at an urban tropical location in Reunion Island. Chatrapatty BHUGWANT, Miloud BESSAFI, Laura CHIAPPINI, Olivier FAVEZ, Eva LEOZ-GARZIANDIA and Bruno SIEJA. Journal of Environmental Protection, 2013.

Caractéristiques et origines principales des épisodes de pollution hivernaux aux PM₁₀ en France. O. Favez, Jean-Eudes Petit, Bertrand Bessagnet, Frédéric Meleux, Laura Chiappini, Sébastien Lemeur, Claire Labartette, Claire Chappaz, Pierre-Yves Guernion, Jean-Yves Saison, Ève Chrétien, Cyril Pallares, Stéphane Verlhac, Robin Aujay, Laure Malherbe, Maxime Beauchamp, Christine Piot, Jean-Luc Jaffrezo, Jean-Luc Besombes, Jean Sciare, Laurence Rouil, Eva Leoz-Garziandia. Pollution Atmosphérique (numéro spécial « particules »), nov. 2012.