



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 41/2000

Eva LEOZ-GARZIANDIA

Unité Qualité de l'Air

Direction des Risques Chroniques

Décembre 2001

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air

E. LEOZ-GARZIANDIA, N. BOCQUET, N. GUILLAUMET,

M. MARLIERE, K. MOIREZ, G. LACROIX

Ce document comporte 57 pages (hors couverture et annexes).

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

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. INTRODUCTION	5
3. PROGRAMME NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP	7
3.1 Campagne d’inter comparaison Inter Laboratoires.....	7
3.2 Démarrage de la phase pilote	12
4. TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX RÉALISÉS (HAP)	14
4.1 Blancs des mousses en polyuréthane	14
4.2 Essais comparatifs entre appareils de prelevement à haut et bas débit.....	15
4.3 Essais de stabilité des HAP pendant 48 heures (simulation des Week-ends).	25
5. TRAVAUX EUROPÉENS	30
5.1 Le « position paper ».....	30
5.2 La directive fille europeenne relative aux hap	31
5.3 Le groupe CEN TC 264 WG 21.....	31
5.4 Appui au MATE.....	33
6. HAP OXYGENES	42
6.1 Mise au point analytique	42
6.2 Essais sur le terrain	43
6.3 Toxicité des hap oxygenes. Bilan bibliographique, par G. Lacroix.....	44
7. LISTE DES ABRÉVIATIONS	53
8. LISTE DES ANNEXES	55

1. RESUME

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

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

Dans cette optique, les travaux 2001 relatifs aux HAP, ont eu comme objectifs :

- de lancer la phase pilote du programme de surveillance des HAP

Une campagne d'inter comparaison entre les laboratoires participant à cette phase pilote a eu lieu cette année. Les résultats ont été globalement très satisfaisants, compte tenu des concentrations visées et des différentes méthodes analytiques utilisées par chaque laboratoire. Elle nous a aussi permis de mettre en évidence quelques problèmes qui ont pu être solutionnés avant le lancement des prélèvements par les AASQA.

Suite aux recommandations de l'INERIS pour la phase pilote, il est préconisé de faire un prélèvement tous les six jours, à jour tournant, ce qui sous entend la récupération des échantillons sur le site pendant certains week-ends. A la demande des AASQA participant à la phase pilote nous avons effectué des essais de terrain de façon à étudier la stabilité des HAP sur les supports de prélèvement une fois celui ci terminé (pendant 48 heures). Les résultats ont montré qu'il n'y avait pas d'effet significatifs dans les conditions de températures de travail (< 26 °C). Il a donc été décidé de démarrer la phase pilote sans l'obligation d'aller ramasser les échantillons pendant le week-end.
- de poursuivre la comparaison des différents appareils de prélèvement

Suite aux différences constatées antérieurement entre les appareils à bas et haut débit, nous avons voulu faire quelques expériences complémentaires. Nous nous sommes pour cela rapproché d'AIR LR à Montpellier et nous avons fait une campagne de prélèvement pendant le mois de mai 2001. On a observé qu'alors que certains jours les résultats obtenus avec les haut et bas débits sont très comparables d'autres jours les différences peuvent être importantes. Nous avons attribué ces différences à des facteurs externes au prélèvement lui même.
- de participer aux groupes de travail Européens

Les réunions au sein du groupe de travail chargé de rédiger le « position paper » sur les HAP se sont terminées en début d'année. Le rapport a été présenté à la Commission européenne et il a servi de base pour la rédaction de la première version de directive fille.

Il est disponible sur Internet à l'adresse suivante :

www.europa.eu.int/comm/environment/air/pp_pah.pdf (rapport)

www.europa.eu.int/comm/environment/air/annex_pah.pdf (annexes)

- de participer aux travaux de normalisation Européens

Un groupe CEN de normalisation, relatif aux HAP dans l'air ambiant a été créé courant 2002 : CEN TC 264 WG 21 « Measurement method for B(a)P ». Des campagnes d'inter-comparaison au laboratoire, ainsi que des essais de terrain auront lieu les prochaines années, afin de choisir la meilleure méthode de prélèvement et d'analyse pour le B(a)P en phase particulaire, pour pouvoir répondre aux exigences de la future directive fille.

- d'apporter des éléments de réponse au Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE)

Cette année, nous avons étudié à la demande du MATE, les émissions des HAP dues à la combustion du bois, afin d'expliquer des prévisions diffusées au niveau Européen qui montrent la France comme le principal émetteur des HAP.

En effet il est difficile de comparer les émissions des différents pays entre eux, d'une part parce que toutes les sources ne sont pas répertoriées de la même façon et d'autre part parce que l'application de certains facteurs de correction n'est pas homogène entre tous les pays.

- de poursuivre nos travaux sur les HAP oxygénés

Après une mise au point analytique, qui nous permet d'analyser les HAP par HPLC/UV, nous avons quantifié les HAP oxygénés dans certains échantillons de la campagne de Montpellier. Les résultats montrent la présence de ces composés dans des prélèvements de fond urbains, à des concentrations similaires à celles des HAP classiques.

Parallèlement une recherche bibliographique a été réalisée sur la toxicité de ces composés. Peu de données toxicologiques sont disponibles sur les dérivés polaires des HAP. De façon générale, les dérivés strictement oxygénés des HAP ne semblent pas présenter de potentiel mutagène fort. Par contre, la présence de groupements nitro augmente les propriétés génotoxiques de ces substances. Ceci s'explique par l'augmentation du caractère électrophile de la molécule, favorisant la réactivité envers les groupes nucléophiles de l'ADN et sa susceptibilité accrue au phénomène de réduction et d'estérification.

En raison de l'évolution constante des technologies (carburants, moteurs, filtres) mais également des techniques de détection, l'effort d'identification des composés présents au niveau des échappements diesel, et notamment des particules, doit se poursuivre et devrait être plus systématiquement associé à l'évaluation du potentiel toxique des fractions ou des composés isolés. Trop souvent en effet, les données toxicologiques sont issues de composés synthétisés, qui ne sont pas forcément représentatifs des émissions réelles des véhicules.

2. INTRODUCTION

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

Cette phase pilote a comme objectifs de :

- Connaître les niveaux rencontrés en France
- Faire des études en vue de déterminer des choix métrologiques pertinents
- Quantifier les incertitudes
- Elaborer une stratégie de mesure adéquate (sites, fréquence...) et établir des coopérations entre AASQA
- Evaluer les coûts

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

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

Le programme a démarré cette année avec la participation de 8 AASQA et 7 laboratoires. Il s'agit de : AIR COM, AIRMARAIX, AIRPARIF, AREMA LM, ASCOPARG, ATMO Poitou-Charentes, COPARLY et REMAPPA.

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

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

Les travaux qui ont permis de faire ces choix ont toujours été présentés dans les rapports du LCSQA concernant les HAP, mais il est peut être utile de les rappeler et de dire dans quel rapport on peut les trouver.

Rapport LCSQA de 1997. Convention 23/96 :

- Essais avec différents solvants d'extraction : dichlorométhane, toluène, hexane/éther
- Etude sur la durée de stockage des échantillons avant extraction

Rapport LCSQA de 1998. Convention 13/97 :

- Tests des différentes techniques d'extraction : soxhlet, ASE. Comparaison des différents appareils de prélèvement : haut et bas débit, analyseur en continu (PASS 2000)
- Campagnes de prélèvement à Paris : Porte d'Auteuil et Créteil

Rapport LCSQA de 1998. Convention 19/97 (thèse de doctorat)

- Caractérisation chimique des particules diesel à l'émission et dans l'air ambiant (phases gazeuse et particulaire et par tranche granulométrique)
- Influence de la température dans la partition gaz/particule des HAP entre autres
- Réactivité des HAP vis à vis de l'ozone

Rapport LCSQA de 1999. Convention 13/98 :

- Etats de lieux de la méthodologie et réglementation sur les HAP dans l'air ambiant dans les différents pays Européens
- Campagnes d'inter comparaison entre l'INERIS et le LHVP (solutions étalons, extraits)
- Tests sur les appareils de prélèvement : durée de prélèvement, répétabilité, comparaison entre haut et bas débit

Rapport LCSQA de 2000. Convention 18/99 :

- Campagnes d'inter comparaison entre l'INERIS et le LHVP (solution étalon, particules de référence, filtres)
- Essais intra laboratoire avec des particules de référence
- Comparaison entre des appareils à bas et haut débits
- Campagne de prélèvement à La Rochelle
- Recommandations aux AASQA sur la méthode de prélèvement et analyse des HAP
- HAP oxygénés

Il existe aussi un document de recommandations sur le prélèvement et l'analyse des HAP qui a été adressé aux AASQA participant à la phase pilote par l'ADEME : Programme pilote national de surveillance des HAP, Mars 2001. Il se trouve en annexe 1.

3. PROGRAMME NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP

Le 20 Mars 2001 s’est tenue à l’ADEME la première réunion du groupe de travail des participants à la phase pilote. Au cours de cette réunion un exposé très général sur la problématique liée au prélèvement et à l’analyse des HAP dans l’air ambiant a été effectué. Ensuite chaque AASQA a présenté les sites d’implantation prévus et le laboratoire associé.

L’INERIS a présenté la campagne d’inter comparaison des laboratoires participants.

Les transparents de cette réunion se trouvent en annexe 2.

3.1 CAMPAGNE D’INTER COMPARAISON INTER LABORATOIRES

Dans le cadre du lancement du programme pilote national de surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l’air ambiant, 7 laboratoires ont été associés aux 8 associations agréées de surveillance de la qualité de l’air (AASQA) participant à ce programme. Voir tableau 1.

AASQA	VILLE	LABORATOIRE
AIR COM	Caen	Laboratoire départemental Frank Duncombe
AIRMARAIX	Marseille	Université de Provence
AIRPARIF	Paris	Laboratoire d’hygiène de la ville de Paris
AREMA LM	Lille	Institut Pasteur de Lille
ASCOPARG	Grenoble	CARSO
ATMO POITOU CHARENTES	La Rochelle	Laboratoire départemental d’analyse de la Charente Maritime
COPARLY	Lyon	CARSO
REMAPP	Rouen	Laboratoire municipal et régional d’analyse de Rouen

Tableau 1. AASQA et laboratoires participant au programme pilote HAP

Une campagne d’inter-comparaison entre ces différents laboratoires a été effectuée avant le lancement de la phase pilote. Le but était de tester d’une part, les chaînes chromatographiques, et d’autre part la chaîne analytique complète de traitement (extraction et évaporation comprises), tout ceci dans l’optique de pouvoir par la suite comparer les résultats obtenus dans différentes villes.

3.1.1 Mode opératoire

Différents échantillons ont été préparés dans le laboratoire d’analyse de l’INERIS : les échantillons liquides en vue de tester la partie purement chromatographique et l’échantillon solide (particules de référence) en vue de tester l’extraction et l’évaporation.

Il s’agissait de :

Echantillons liquides :

- un étalon point haut
- un étalon point bas
- un blanc analytique effectué à partir d'un filtre conditionné
- un échantillon contenant un extrait effectué à partir des particules de référence

Echantillon solide :

- des particules de référence, il s'agissait des particules NIST, urban dust 1649a

Le tableau suivant présente, les concentrations ambiantes représentées par chaque échantillon, sur la base d'un prélèvement de 24 heures avec un DA-80 équipé d'une tête PM 10 (720 m³ d'air prélevés),

Echantillon	Quantité de B(a)P dans l'échantillon (ng)	Concentration ambiante (ng/m³)	Justification. Concentration type d'un site
Etalon point haut	500	0.6	Site urbain
Etalon point bas	20	0.02	Limite basse de la future norme CEN. Site de fond
Extrait INERIS	55	0.06	Site rural

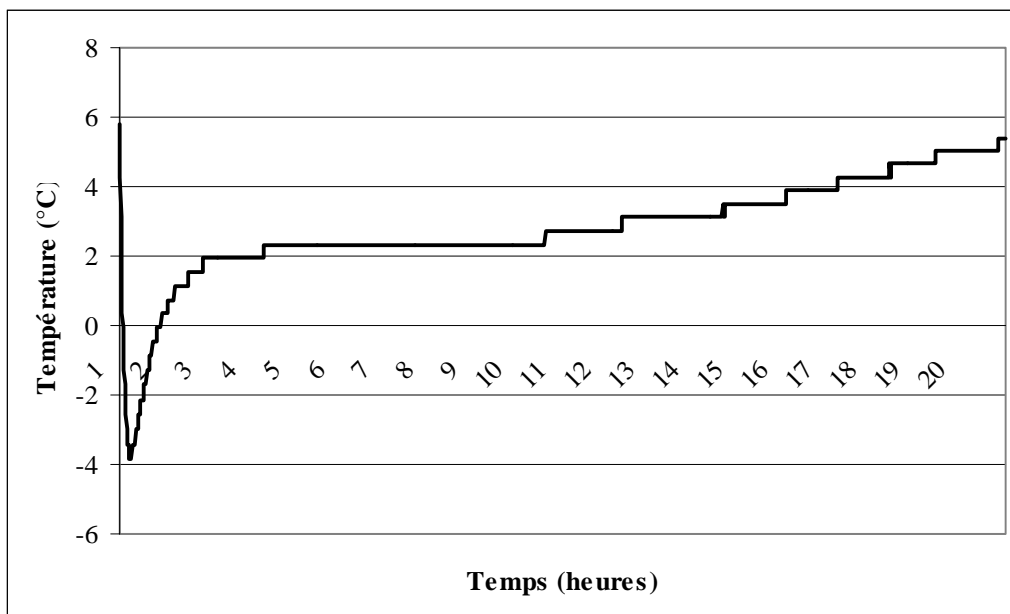
Tableau 2. Concentrations ambiantes représentées par les échantillons

Les échantillons ont été envoyés dans des « mini-glacières » par chronopost. Voir figure ci dessous.



Figure 1. Echantillons avant envoi

De façon à vérifier la température à l'intérieur de la « mini-glacière », nous avons effectué un test à l'INERIS avant l'envoi, en plaçant un capteur de température à l'intérieur. Les résultats obtenus (voir graphique 1) montrent que la température à l'intérieur a été maintenue entre 2 et 6 °C pendant toute la durée du transport (moins de 24 heures).



Graphique 1. Température (°C) à l'intérieur des mini-glacières

Chaque laboratoire devait appliquer sa propre méthode d'extraction, évaporation et d'analyse chromatographique.

A la demande de certains laboratoires les échantillons (les vials contenant les solutions) ont été pesés à 20 °C. Ces derniers n'ont pas constaté des changements importants, dus au transport.

3.1.2 RESULTATS

Nous tenons à remercier tous les laboratoires pour le travail réalisé ainsi que pour avoir respecté les délais.

Les résultats ont été envoyés aux participants sous forme d'un rapport intermédiaire et ensuite discutés lors d'une réunion effectuée à l'INERIS le 7 septembre 2001 avec les laboratoires, les AASQA, l'ADEME et l'INERIS.

Les laboratoires ont été identifiés à l'aide d'une lettre de façon à rester anonymes. Chaque laboratoire avait reçu avec le rapport intermédiaire la référence le représentant.

Par oubli, l'ANT et le DB(ah)A n'avaient pas été mis dans le tableau qui avait été envoyé aux laboratoires, de ce fait, ces deux composés n'ont pas été analysés.

La totalité des résultats (écarts par rapport aux valeurs théoriques) sont présentés en annexe 3.

Nota : le laboratoire F n'a pas analysé le PHE et le CHR.

On observe qu'à l'exception du laboratoire A :

- pour les étalons point haut et point bas : la plupart des laboratoires obtiennent des taux de récupération supérieurs à 85 %
- pour l'extrait INERIS : la majorité obtient des taux de récupération supérieurs à 75 %, et rarement en dessous de 60 %
- pour les particules NIST : la plupart des taux de récupération se situent au dessus de 70 % et les autres au dessus de 55 %

Il convient de regarder plus en détail certains composés : FL, B(b)F et B(a)P. Le premier est un composé relativement léger et sa surveillance a été recommandée dans le « position paper », le B(b)F est un composé assez difficile à doser et le B(a)P est le HAP qui sera réglementé dans la prochaine directive fille Européenne.

Dans le tableau 3 sont présentés les taux de récupération obtenus pour ces trois composés dans les différents échantillons.

On observe que les taux de récupération évoluent avec les étapes analytiques. A chaque étape analytique on augmente la possibilité de perdre une partie du composé.

Très peu de renseignements existent dans la littérature sur les taux de récupération optimums. Dans la norme ISO 12884 il est demandé un taux de récupération pour les étalons internes compris entre 75 et 125 %. Un document Hollandais préconise, pour une méthode analytique utilisant la HPLC/fluorescence, des taux de récupération entre 50 et 150 % pour les étalons internes et supérieurs à 75 % pour le B(a)P et de 100 % pour l'IP pour des particules de référence. Un document Italien, préconise des taux de récupération supérieurs à 60 % pour le B(a)P avec des particules de référence.

	FL				B(b)F				B(a)P			
	Etalon point haut	Etalon point bas	Extrait	NIST	Etalon point haut	Etalon point bas	Extrait	NIST	Etalon point haut	Etalon point bas	Extrait	NIST
A	39	48	44	42	24	34	35	20	23	15	19	21
B	90	101	81	113	94	103	77	79	94	120	90	94
C	85	82	71	65	81	79	53	56	85	86	75	56
D	101	99	57	89	101	99	95	77	89	96	83	98
E	85	96	81	71	96	105	122	105	95	106	89	90
F	92	90	121	81	90	89	83	49	89	88	73	73
G	93	95	80	81	95	95	83	63	95	96	91	68

Tableau 3. Taux de récupération pour le FL, B(b)F et B(a)P

Compte tenu des données Italiennes et Hollandaises seulement deux laboratoires se trouveraient en dessous des taux de récupération préconisés : A et C (en gras sur le tableau).

Pour le laboratoire A, tous les taux de récupération étaient très bas, aussi bien pour les étalons que pour les particules NIST. Ceci voulait dire que le problème était purement « chromatographique ». Après discussion avec le laboratoire les étalons se sont avérés comme étant la source du problème.

Ils ont donc effectué des nouveaux essais avec des nouveaux étalons et avec des particules NIST qu'ils se sont procurées. Les résultats de cette deuxième série d'essais sont présentés dans le tableau ci-après, en parallèle aux résultats obtenus lors de la campagne d'inter comparaison (moyenne de 6 résultats).

HAP	Taux de récupération campagne inter comparaison (%)	Taux de récupération actuels, avec nouveaux étalons (%)
PHE	49	103
FL	42	90
PY	34	83
B(a)A		87
CHR	46	94
B(b)F	20	75
B(k)F	19	87
B(a)P	21	82
B(ghi)P		104
IP		76

Tableau 4. Nouveaux taux de récupération pour le laboratoire A

On observe une nette amélioration pour tous les composés et un taux de récupération en moyenne de 82 % pour le B(a)P.

Nous avons demandé aux laboratoires de nous faire parvenir leur méthode analytique détaillée de façon à essayer de comprendre les écarts trouvés. A la date d'aujourd'hui nous n'avons pas encore reçu toutes les réponses. Une interprétation plus complète des résultats sera donc effectuée ultérieurement.

3.1.3 Conclusion de la campagne d'inter comparaison

Cette campagne d'inter comparaison s'est déroulée dans un très bon esprit et dans une très grande transparence entre l'INERIS et les participants. Ces derniers ont néanmoins tenu à rester anonymes lors de la publication des résultats.

Les résultats obtenus sont globalement très satisfaisants compte tenu de la difficulté de l'exercice, des concentrations visées et des différences entre les méthodes analytiques utilisées. A ceci il faut évidemment ajouter le fait que pour beaucoup de laboratoires les supports de prélèvement ainsi que la matrice étaient nouveaux.

Un examen plus exhaustif des méthodes utilisées pourra nous permettre de mieux interpréter les résultats et de repérer de possibles améliorations à apporter à la méthode analytique. Mais déjà nous avons pu identifier un problème d'étalonnage pour le laboratoire A, qui aurait pu donner lieu à des sous-estimations importantes (de l'ordre de 80 %) des concentrations ambiantes lors de la phase pilote.

Ce type d'exercice s'avère donc nécessaire, surtout dans une optique de pouvoir comparer par la suite des résultats obtenus dans différentes villes en France.

Il a été convenu que les laboratoires devraient se procurer des particules de référence pour effectuer des essais intra laboratoires afin de bien connaître les rendements d'extraction (taux de récupération) ainsi que les écarts type pour chaque HAP mesuré.

3.2 DEMARRAGE DE LA PHASE PILOTE

Au mois d'octobre 2001 a démarré la phase pilote HAP. Dans le tableau suivant sont présentés les sites ainsi que leurs caractéristiques, retenus par chaque AASQA.

AASQA	Nombre de DA-80	Sites de prélèvement
AIR COM	1	Proximité automobile
AIRMARAIX	2	Urbain, industriel
AIRPARIF	4	2 urbains, 1 industriel, 1 trafic
AREMA LM	2	Urbain dense, trafic
ASCOPARG	1	Trafic
ATMO POITOU CHARENTES	1	Urbain
COPARLY	2	Urbain, industriel
REMAPPa	1	Industriel

Tableau 5. Sites de prélèvement proposés par chaque AASQA

Les mesures s'étaleront pendant une année et les résultats seront envoyés au fur et à mesure (une fois pas mois) à l'INERIS pour compilation et analyse. Pour cela un tableau « type » (voir tableau 6) a été envoyé aux AASQA de façon à recevoir toutes les données sous la même forme.

A la date d'aujourd'hui des données commencent déjà à arriver à l'INERIS, ce qui démontre le bon déroulement de cette phase pilote.

En même temps les premières questions apparaissent déjà, au sujet du transport des échantillons, des blancs de laboratoire et de terrain. Nous essayerons d'y répondre au fur et à mesure en faisant partager les expériences aux autres AASQA participantes autant que de besoin.

AASQA :
Site de prélèvement :
Emplacement du DA-80 :

ÉCHANTILLONS (ng/Nm ³)	XX/XX/XX au XX/XX/XX	XX/XX/XX au XX/XX/XX	XX/XX/XX au XX/XX/XX
	Filtre + Mousses	Filtre	Mousses
Phénanthrène			
Anthracène			
Fluoranthène			
Pyrène			
Benzo(a)anthracène			
Chrysène			
Benzo(b)fluoranthène			
Benzo(k)fluoranthène			
Benzo(a)pyrène			
Dibenzo(a,h)anthracène			
Benzo(g,h,i)pérylène			
indeno(1,2,3,cd)pyrène			
Volume prélevé (Nm ³)			
Heure démarrage			
Température ambiante (°C)			
Température DA-80 (°C)			
Faits marquants, commentaires			

Tableau 6. Tableau à remplir avec les résultats de la phase pilote

4. TRAVAUX EXPERIMENTAUX REALISES (HAP)

Les travaux expérimentaux réalisés cette année avaient dans un premier temps comme seuls objectifs, de finir les essais des blancs avec la nouvelle chaîne d'analyse mise en service l'année dernière, et de poursuivre avec les études comparatives entre appareils à bas et à haut débit de prélèvement.

Suite à la première réunion du groupe de travail des participants à la phase pilote HAP, une question a été posée concernant le ramassage des échantillons les week-ends. En effet, dans cette phase pilote il est prévu de faire un prélèvement de 24 heures tous les 6 jours, de façon à couvrir tous les jours de la semaine. Ainsi certaines semaines des ramassages le samedi ou le dimanche s'imposent. A la demande ce certaines AASQA, nous avons fait des essais complémentaires à l'INERIS et à Montpellier, de façon à étudier la stabilité des échantillons qui resteraient à l'intérieur de l'appareil une fois le prélèvement fini, et ceci pendant 48 heures (durée maximum).

4.1 BLANCS DES MOUSSES EN POLYURETHANE

Suite à l'acquisition d'une nouvelle chaîne analytique et au gain en sensibilité acquis, les blancs des filtres avaient été refaits l'année dernière (voir rapport LCSQA HAP convention 18/99). Cette année nous avons refait les blancs des mousses en polyuréthane.

Environ 8 extraction des mousses préalablement conditionnées ont été effectuées avec du dichlorométhane au soxhlet pendant 16 heures.

Les HAP de la phase pilote ont été analysés.

Dans le tableau suivant sont présentées les moyennes des résultats obtenus pour les mousses, ainsi que les résultats obtenus après concentration de 250 ml du solvant d'extraction. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus pour les filtres l'année dernière.

HAP	BLANC MOUSSES Soxhlet dichlorométhane ng dans l'échantillon	BLANC SOLVANT 250 ml de dichlorométhane ng dans l'échantillon	BLANC FILTRES ASE dichlorométhane ng dans l'échantillon
PHE	8.9	5.7	13.03
ANT	0.2	1.8	< 0.08
FL	2.1	0.1	3.42
PY	0.3	< 0.2	1.09
B(a)A	4.8	nd	< 0.12
CHR	0.2	nd	0.78
B(b)F	nd *	nd	0.43
B(k)F	nd	nd	< 0.1
B(a)P	nd	nd	< 0.14
DB(a,h)A	nd	nd	< 0.05
B(g,h,i)P	nd	nd	< 0.06
IP	nd	nd	< 0.08

Tableau 7. Blanc des mousses, solvant et filtres avec la nouvelle chaîne analytique

* nd : non détecté

On remarque la présence de PHE, FL et du B(a)A sur les mousses, et ceci, en quantités un peu plus importantes que sur le solvant d'extraction ; mais dans tous les cas les quantités trouvées restent très faibles et négligeables pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant.

On observe donc des très bons résultats des blancs de laboratoire aussi bien pour les filtres que pour les mousses en polyuréthane.

4.2 ESSAIS COMPARATIFS ENTRE APPAREILS DE PRELEVEMENT A HAUT ET BAS DEBIT

En vue de faire des essais complémentaires sur la comparaison entre les appareils à bas et haut débit, nous nous sommes rapprochés de Air LR à Montpellier qui faisait partie de la phase pilote HAP. Ils ont dû ensuite se retirer par manque de laboratoire associé, mais ont néanmoins participé à cette campagne de prélèvement pour laquelle un site et du personnel ont été mis à notre disposition.

Les résultats de la campagne ont été présentés à Montpellier le 30 novembre. Les transparents de la présentation se trouvent en annexe 4.

4.2.1 Objectif de la campagne

Le principal objectif de cette campagne de mesure était de faire des essais complémentaires afin de comparer des appareils à bas et à haut débit. En effet, lors de la campagne de prélèvement réalisée à La Rochelle l'année dernière, nous avons observé une très bonne corrélation entre les appareils à haut débit, mais une sous estimation des concentrations lors de l'utilisation des appareils à bas débit. Les différences entre cette campagne et celle de La Rochelle sont explicitées ci après.

Nous avons utilisé, comme précédemment, l'appareil grand volume INERIS comme référence.

D'autre part, lors de cette campagne des essais de stabilité ont aussi été réalisés, voir chapitre 4.3. de ce rapport.

4.2.2 Appareils utilisés

Trois appareils à grand débit (HVS et 2 DA-80) et un à bas débit (PARTISOL) ont été utilisés.

Appareil INERIS (HVS) : cet appareil a été fabriqué à l'INERIS en s'inspirant du modèle PS1 PUF de chez ANDERSEN. Il permet de prélever simultanément les particules en suspension dans l'air avec un filtre et les composés en phase gazeuse sur un adsorbant placé en aval du filtre. Il prélève avec un débit de 16 m³/h environ. Des filtres en fibre de quartz (101 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) ont été utilisés. Il n'y a pas de coupure granulométrique.

DA-80 : appareil grand débit de chez MEGATEC. Il permet également de prélever les deux phases simultanément. Nous avons utilisé le modèle transformé par le constructeur de façon à pouvoir utiliser la même taille de mousses que l'appareil ANDERSEN. Des filtres en fibre de quartz (150 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) ont été utilisés. L'appareil a fonctionné avec un débit de 30 m³/h et il était équipé d'une tête PM 10.

PARTISOL : Appareil commercialisé par ECOMESURE qui a bien voulu nous le prêter. L'appareil était équipé d'un système qui permet de prélever les particules et les gaz, sur des filtres en fibre de quartz (47 mm) et sur une petite mousse en polyuréthane (diamètre 22 mm et hauteur 76 mm). Le débit de prélèvement était de 1 m³/h. L'appareil était équipé d'une tête PM 10.

Différences par rapport à La Rochelle :

Le DA-80 a été équipé d'une tête PM 10

Le PARTISOL, nous a permis de prélever les deux phases (gazeuse et particulaire).

4.2.3 Site de prélèvement

Un site urbain « Près d'Arènes » a été choisi pour cette campagne. Il s'agit d'une station fixe déjà utilisée par Air LR à proximité d'une école. Ce site nous permet, outre la réalisation de notre étude comparative, d'avoir une idée des concentrations de fond en HAP à Montpellier. Ceci est d'autant plus important qu'Air LR, s'est retiré de la phase pilote.

L'avantage de cette station est que d'autres polluants sont mesurés en continu, comme par exemple : NO, NO₂, CO, SO₂, O₃, BTX, PM 2.5 et PM 10.

Les appareils ont été placés à proximité de la cabine d'Air LR à plus d'un mètre de distance du mur et à plus d'un mètre de distance entre eux. La photo ci dessous montre un aperçu des appareils pendant la campagne.



Figure 2. Appareils de prélèvement sur le site Près d'Arènes à Montpellier

Les appareils étaient protégés par une barrière et surveillés jour et nuit par un gardien.

4.2.4 Mode opératoire

La durée de la campagne a été de sept jours (du 11/05/01 au 18/05/01). Le temps a été relativement bon pendant toute la durée de la campagne.

A cause d'une panne électrique le prélèvement du 12 au 13 mai, n'a duré que 5 heures et nous l'avons éliminé de nos calculs. Celui du 13 au 14 a duré 18 heures pour la même raison mais nous l'avons conservé (voir figure 3).

Lors des analyses, deux échantillons n'ont pas pu être traités (évaporés à sec), il s'agissait des filtres du HVS INERIS et du PARTISOL.

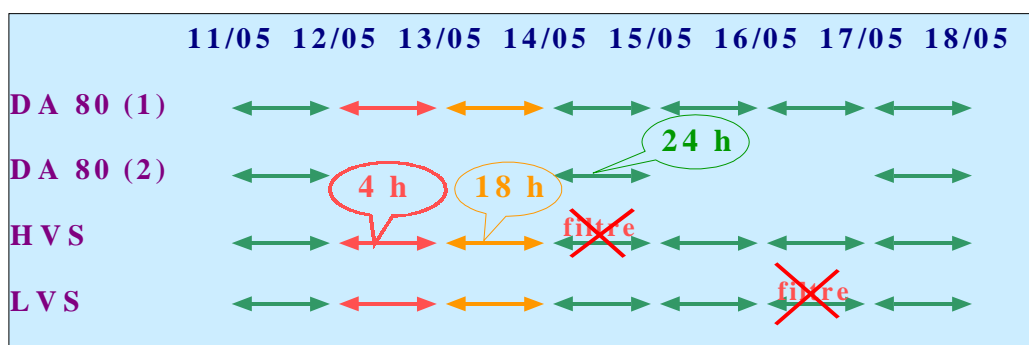


Figure 3. Essais réalisés à Montpellier

Tous les appareils ont tourné pendant 24 heures avec un changement de filtre et des mousses en fin de prélèvement. Ceci à l'exception du DA-80 (2) qui a servi pour l'essai de stabilité (voir chapitre 4.2.2.).

La totalité des analyses ont été réalisées à l'INERIS. Les filtres et les mousses du PARTISOL ont été extraits par ASE avec du dichlorométhane et les autres mousses au soxhlet. La concentration de l'extrait a été effectuée sous flux d'azote, avec reprise par un volume connu d'acétonitrile. Les échantillons ont été analysés par HPLC avec une détection fluorimétrique.

Seuls les HAP surveillés dans la phase pilote ont été analysés.

Différences par rapport à La Rochelle :

Le PARTISOL a prélevé 24 heures au lieu de 96 heures

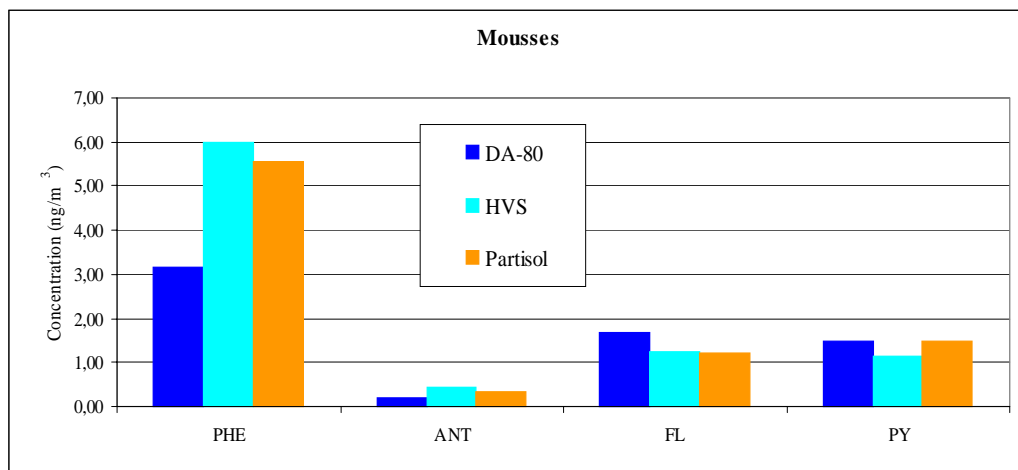
Le Naphthalène, l'Acenaphthylène, l'Acénaphthène et le fluorène n'ont pas été analysés

4.2.5 Comparaison entre les appareils à haut et bas débit

Grâce aux améliorations effectués dans la chaîne analytique (amélioration des limites de détection entre 4 et 100 fois selon les composés, voir rapport HAP convention 18/99), les appareils à haut débit (HVS INERIS et DA-80) et à bas débit (PARTISOL) ont pu prélever sur une même durée : 24 heures.

Phase gazeuse :

En ce qui concerne la phase gazeuse (analyse des mousses en polyuréthane de chaque appareil), voir tableau ci dessous, on observe une différence entre les appareils à haut et bas débit seulement pour le phénanthrène (PHE). Ceci peut s’expliquer par les températures atteintes à l’intérieur du DA-80 et par le fait qu’il s’agit du composé le plus volatil.

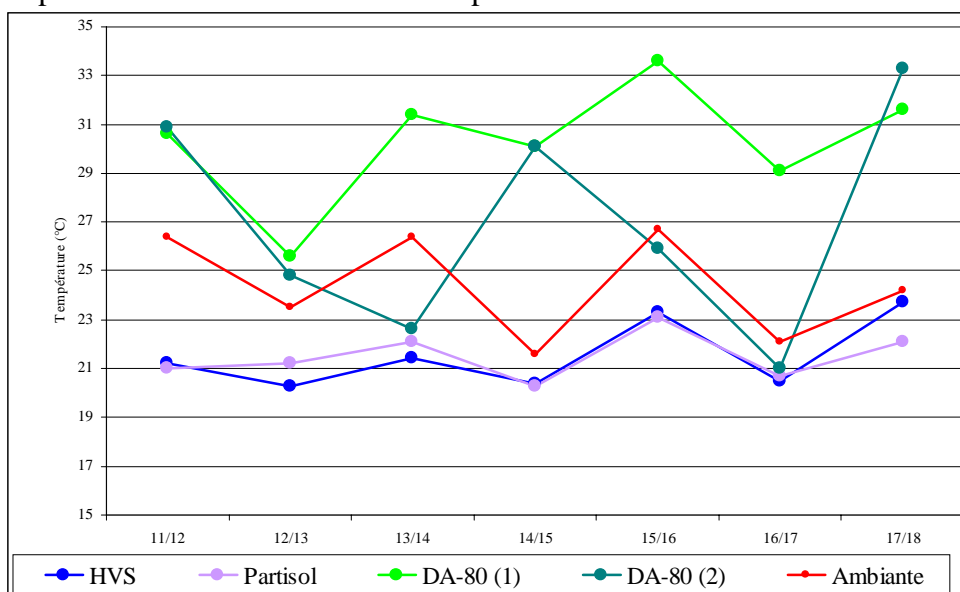


Graphique 2. Concentration des mousses (moyenne des 7 jours)

Les pressions de vapeur du PHE et de l’ANT sont respectivement de $1,2 \cdot 10^{-4}$ mmHg et de $6 \cdot 10^{-6}$ mmHg à 25 °C. Celle du PHE étant plus élevée, il aura tendance à s’évaporer plus facilement lors d’une augmentation de la température.

Dans le graphique 3 on peut observer les températures mesurées à l’intérieur de chaque appareil pendant toute la durée des prélèvements. On observe que les températures à l’intérieur du HVS INERIS et du PARTISOL restent toujours inférieures aux températures ambiantes. Ceci est dû au fait que les capteurs étaient protégés du soleil.

On observe par contre que lorsque le DA-80 est en état de marche les températures peuvent atteindre jusqu’à 33 °C, en fonction de la température ambiante. Cette température chute dès l’arrêt de l’appareil (voir DA-80 (2), appareil qui a servi aux essais de stabilité). Ceci est dû à la proximité du moteur de la tête de prélèvement.



Graphique 3. Températures à l’intérieur des appareils de prélèvement et dans l’air ambiant

Il a donc été constaté une sous estimation (pouvant aller jusqu'à 50 %) de la concentration du PHE lors de l'utilisation des DA-80. Il faut néanmoins noter, que ce composé a été choisi pour la phase pilote mais ne sera pas réglementé au niveau Européen.

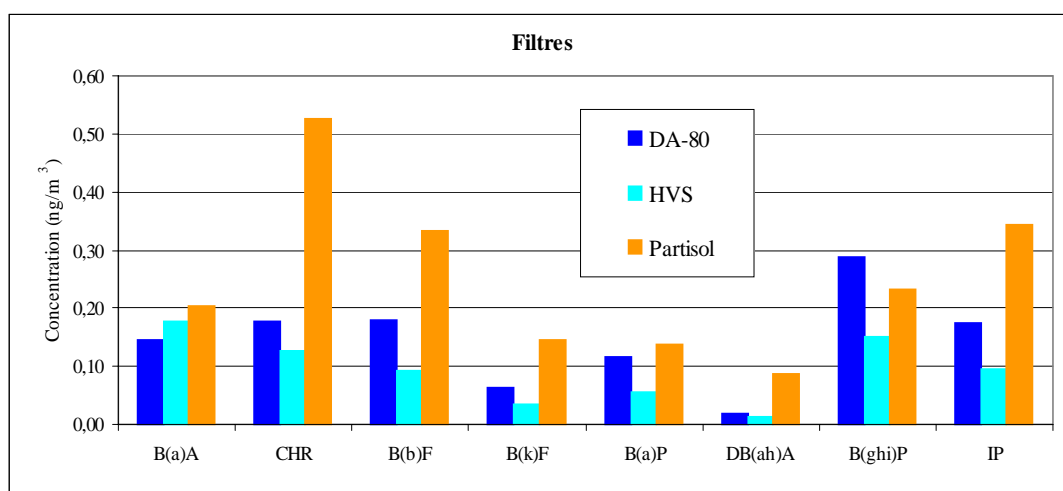
Phase particulière :

En ce qui concerne la phase particulière, les résultats sont beaucoup plus variables en fonction de la journée de prélèvement.

Il n'a pas été observé d'influence de la température à l'intérieur du DA-80. Il est vrai que les concentrations données par le PARTISOL sont plus élevées que pour les appareils à haut débit, mais si des pertes dues à la volatilisation des composés avaient eu lieu, on aurait retrouvé les composés adsorbés sur les mousses en polyuréthane, ce qui n'est pas le cas, comme le montre le graphique 2.

Dans le graphique 4 sont présentés les résultats des filtres (moyenne de 7 jours). On observe que les concentrations du PARTISOL peuvent parfois être 2 fois supérieures à celles des appareils à haut débit.

Lors de la campagne de La Rochelle, au contraire, nous avons observé une sous estimation des concentrations, certainement due, aux pertes engendrées par la longue durée du prélèvement (96 heures, 4 jours).



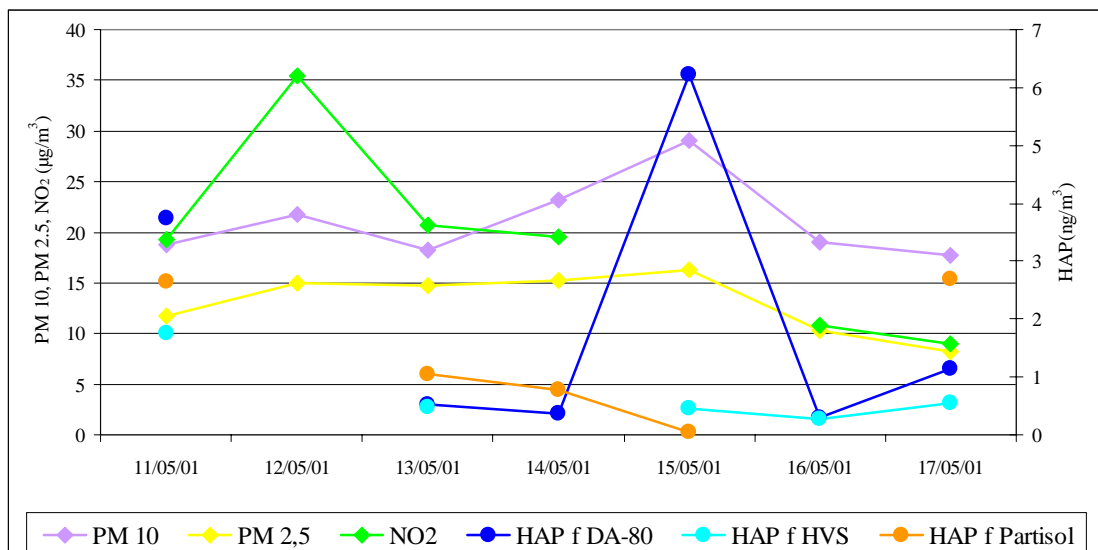
Graphique 4. Concentration des filtres (moyenne des 7 jours)

On observe aussi de plus faibles concentrations avec le HVS INERIS par rapport au DA-80, alors que ceci n'avait pas été observé à La Rochelle.

Après réflexion et examen approfondi des résultats, nous sommes arrivés à la conclusion qu'un facteur externe venait perturber nos mesures.

En effet, les différences observées entre les appareil à bas et haut débit, étaient très différentes en fonction de la journée de prélèvement. Dans les graphiques, 6,7,8 et 9 sont présentés les résultats obtenus lors des prélèvements du 11 et du 17 mai 2001.

Cette différence ne peut pas être expliquée par les données complémentaires fournies par Air LR et présentées dans le graphique 5, qui ont été comparées aux concentrations en HAP de la phase particulaire, afin de pouvoir les comparer aux PM 10 et aux PM 2.5 fournies par le réseau.



Graphique 5. Données complémentaires pour la campagne de Montpellier

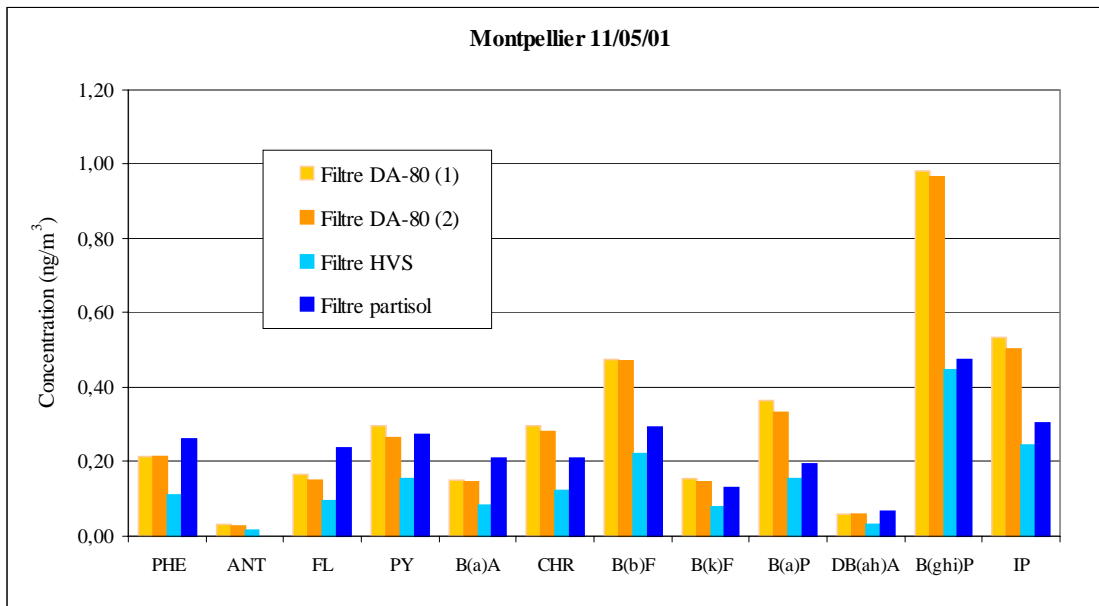
Pour rappel, les filtres du HVS du 12/05/01 et celui du PARTISOL du 16/05/01 n'ont pas pu être analysés.

Certaines données des analyseurs en continu manquent aussi.

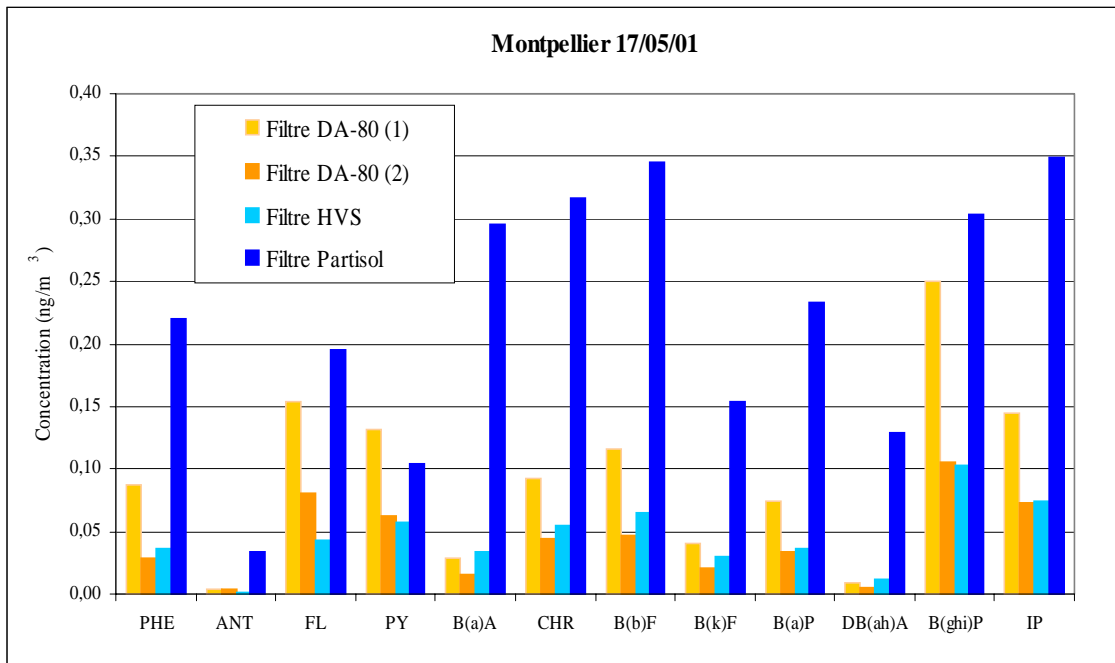
On observe que dans la journée du 11 mai, les résultats des filtres pour le HVS et le PARTISOL sont très proches et que ceux des DA-80 sont un peu plus élevés (voire le double pour le B(ghi)P). Les résultats des mousses sont très proches excepté pour le PHE.

Par contre dans la journée du 17 mai, les résultats du PARTISOL et du DA-80 (1) sont beaucoup plus élevés sur les filtres que pour les autres appareils, et dans la phase gazeuse cette différence persiste mais est moins importante.

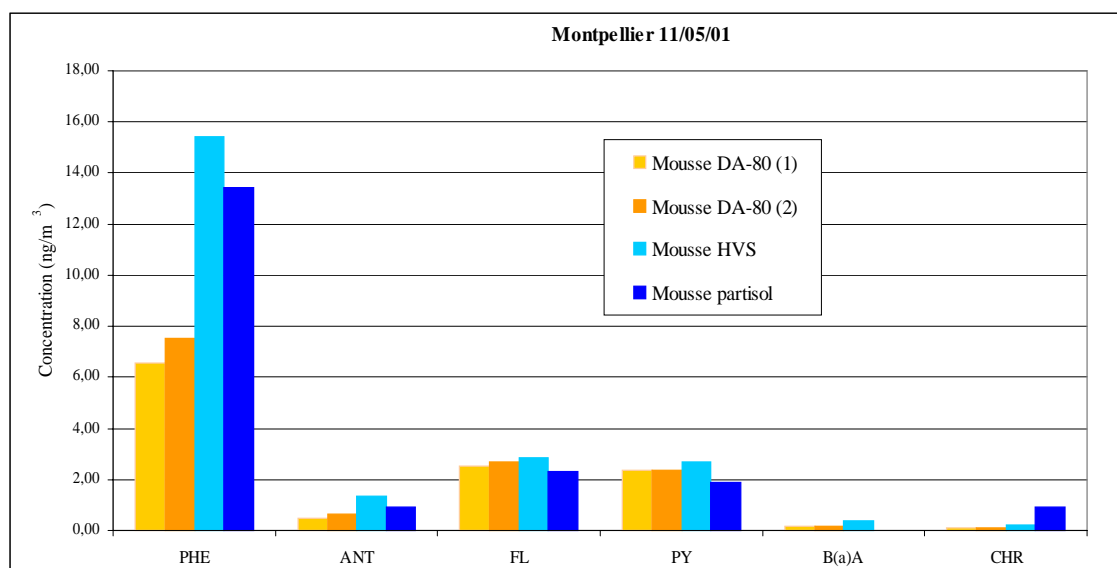
La forte augmentation de la concentration en HAP donnée par le PARTISOL le 17/05/01 n'est pas connectée avec une augmentation des particules PM 10, ni PM 2.5. Il en est de même pour l'augmentation du 15/05/01 pour le DA-80.



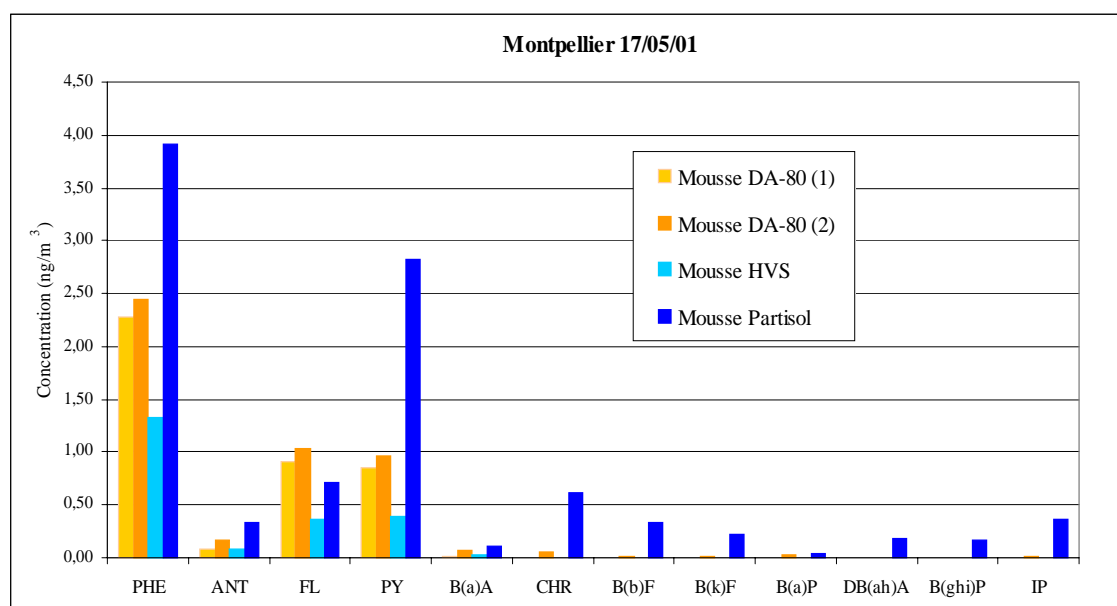
Graphique 6. Résultats des filtres à Montpellier le 11/05/01



Graphique 7. Résultats des filtres à Montpellier le 17/05/01



Graphique 8. Résultats des mousses à Montpellier le 11/05/01



Graphique 9. Résultats des mousses à Montpellier le 17/05/01

Après avoir discuté avec les personnes restées sur place pendant la durée de la campagne nous nous sommes aperçu que certains gardiens fumaient à proximité des appareils de prélèvement alors qu'on leur avait demandé de ne pas le faire. De plus, la zone où étaient placés les appareils étant la zone de détente des professeurs de l'école, il n'est pas improbable qu'ils aient fumé aussi.

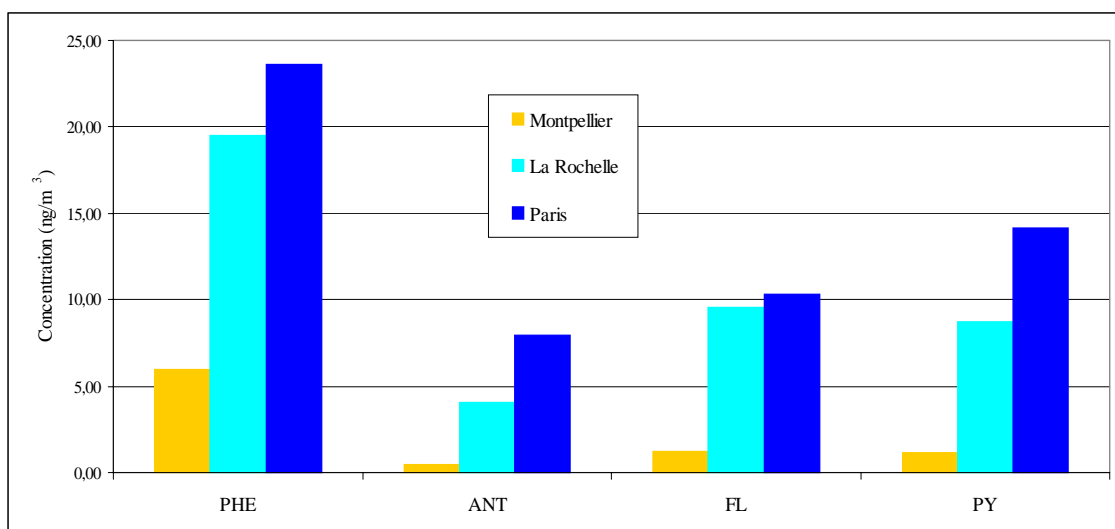
La présence des HAP dans la fumée de cigarettes est bien connue et est la seule source ponctuelle et très localisée qui pourrait venir perturber les prélèvements. Dans la journée du 17 les deux appareils qui ont donné des concentrations importantes en HAP, sont les deux se situant le plus à droite de la figure 2.

4.2.6 Concentrations ambiantes des HAP à Montpellier

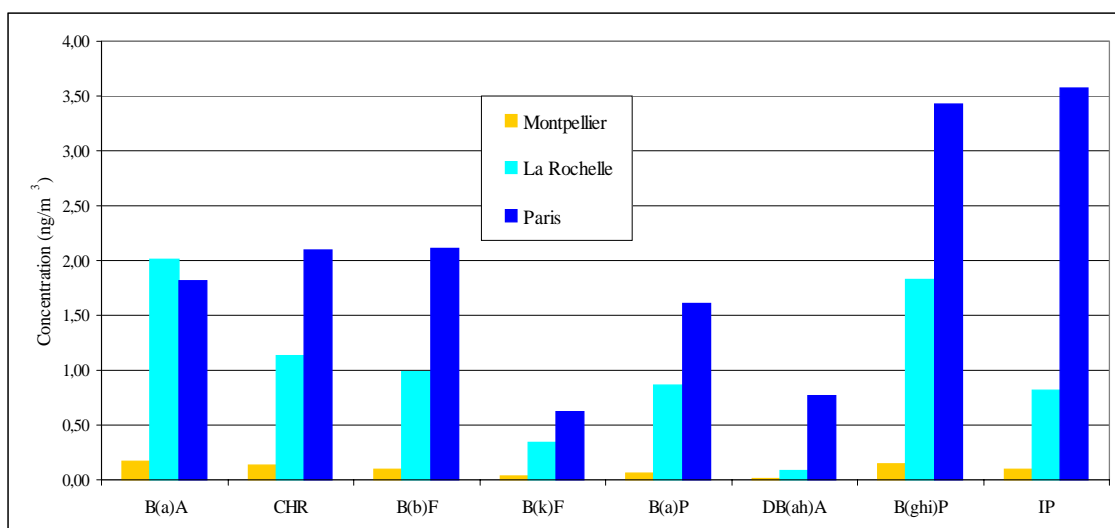
En ce qui concerne les concentrations en HAP trouvées à Montpellier, elle sont beaucoup plus faibles que celles observées à La Rochelle et à Paris. Il faut tenir compte qu'à Montpellier il s'agissait d'un site urbain de fond et à La Rochelle et à Paris de deux sites trafic.

Afin de pouvoir comparer les résultats entre les trois villes, nous avons fait le total des filtres et des mousses pour le HVS puisque c'est le seul appareil qui avait été utilisé sur les trois sites.

Dans les graphiques suivants sont présentés les résultats obtenus dans les trois villes.



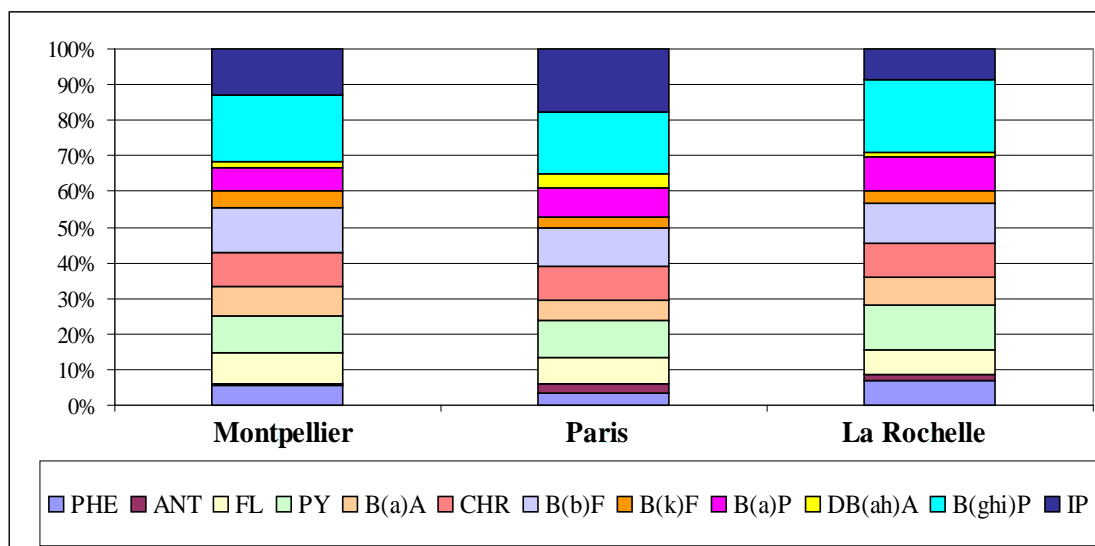
Graphique 10. Concentration des HAP légers sur les trois villes



Graphique 11. Concentration des HAP lourds sur les trois villes

On observe des concentrations de l'ordre de 5 ng/m³ pour le PHE à Montpellier contre 20 à Paris. Et de l'ordre de 0.2 ng/m³ pour le B(a)P à Montpellier contre 1.5 à Paris. Ces concentrations sont représentatives des niveaux des fond en milieu urbain au niveau Européen (voir rapport LCSQA, HAP convention 18/99, tableau 3) et se trouvent très loin de la concentration limite de 1 ng/m³ pour le B(a)P préconisée par la directive fille Européenne, voir chapitre suivant.

En ce qui concerne les profils des HAP, dans le graphique suivante est présenté le profil de la phase particulaire.



Graphique 12. Profil des HAP sur les trois villes

Le profil des HAP à Montpellier est un profil automobile très atténué et mais assez semblable à celui de La Rochelle. On observe les marqueurs des véhicules à essence (IP et B(ghi)P) en quantités importantes, mais compte tenu des températures ambiantes les marqueurs diesel comme par exemple le PHE se trouvent majoritairement en phase gazeuse.

4.2.7 Conclusion concernant les essais réalisés à Montpellier

Lors de la campagne de prélèvement réalisée à Montpellier en collaboration avec Air LR, nous avons comparé des appareils à haut et bas débit. Nous avons constaté une très grande variabilité en fonction de la journée du prélèvement et du positionnement de l'appareil. Cette différence n'étant pas liée aux variations des appareils de mesure en continu, comme par exemple les particules PM 10 et PM 2.5, nous sommes arrivés à la conclusion qu'une source extérieure, très localisée sur un appareil ou deux en était la cause. Compte tenu, que les personnes qui étaient pendant la journée et la nuit à proximité des appareils fumaient, nous sommes persuadés de l'influence de la fumée de cigarettes sur les résultats.

Nous avons néanmoins constaté la perte du PHE dans la phase gazeuse lors de l'utilisation des DA-80, ceci serait dû aux températures élevées atteintes à l'intérieur des appareils de prélèvement (supérieures à 33 °C). Cet effet de la température n'a été constaté que pour le PHE.

En ce qui concerne les concentrations mesurées à Montpellier, elles sont faibles, loin de la limite préconisée dans la directive fille Européenne, mais représentatives d'un site de fond urbain au niveau Européen.

4.3 ESSAIS DE STABILITE DES HAP PENDANT 48 HEURES (SIMULATION DES WEEK-ENDS)

Suite aux questions posés par les AASQA participant à la phase pilote, nous avons effectués quelques expériences sur la stabilité des HAP pendant 48 heures après le prélèvement.

Pour cela, nous avons effectué en parallèle deux prélèvements de 24 heures avec deux DA-80. Une fois le prélèvement fini, un filtre et une mousse ont été enveloppés de papier d'aluminium et stockés au congélateur, pendant que l'autre filtre et l'autre mousse sont restés dans l'appareil pendant 48 heures. Ensuite le filtre et la mousse ont été enveloppés et stockés au congélateur avant l'extraction, réalisée en même temps pour tous les échantillons.

Quatre séries ont été effectuées à Verneuil-en Halatte, sur le site de l'INERIS et deux autres à Montpellier lors de notre campagne du mois de mai.

Sur les graphiques ci-après, les échantillons conservés au congélateur aussitôt le prélèvement fini sont identifiés par la légende : (24 h) et ceux qui sont restés pendant 48 heures dans l'appareil sont identifiés par la légende : (48 h).

4.3.1 Essais INERIS

Les essais ont eu lieu au mois d'avril 2001 sur le site de l'INERIS à Verneuil-en Halatte. Quatre séries d'essais ont été réalisées à proximité de l'entrée du magasin, endroit où les véhicules de livraison arrivent constamment. Ce lieu de prélèvement a été choisi, pour avoir une quantité de matière suffisante à analyser.

Dans le tableau suivant on peut observer les températures ambiantes moyennes, minimum et maximum pendant les prélèvements, et pendant les 48 heures après le prélèvement. Les températures ont été mesurées avec un capteur placé à l'extérieur des appareils de prélèvement.

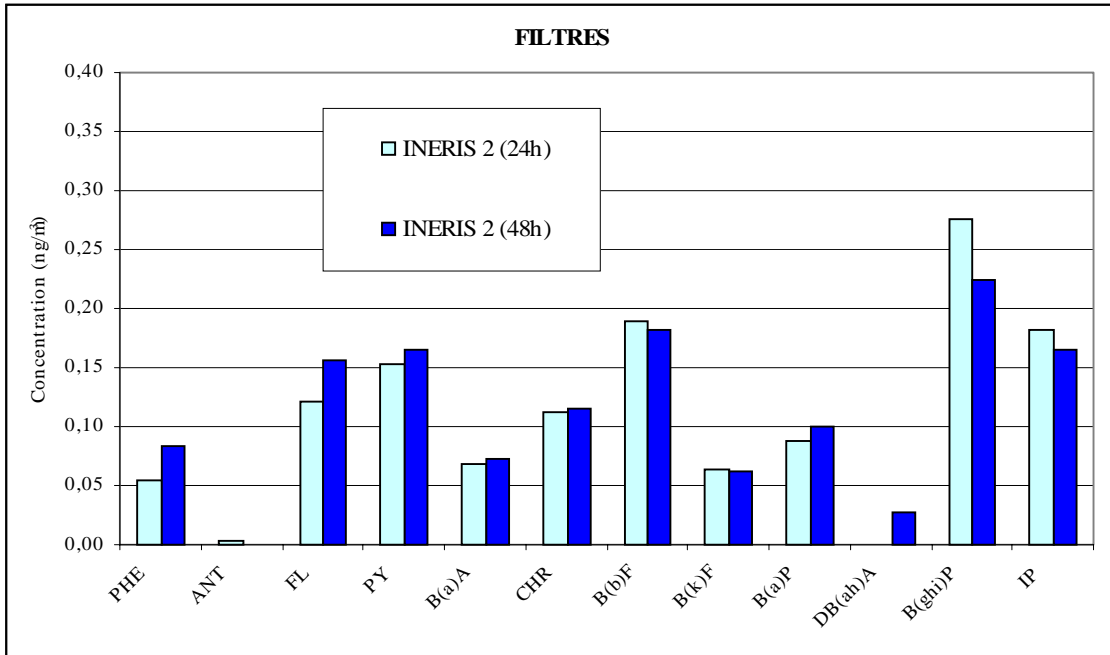
	Température moyenne (°C)	Température maximale (°C)	Température minimale (°C)
INERIS 1	*	*	*
48 heures 1	*	*	*
INERIS 2	22.8	35.7	13.1
48 heures 2	13.5	21.1	9.9
INERIS 3	11.9	17.3	7.3
48 heures 3	9.8	16.6	6.6
INERIS 4	12.6	14.8	9.9
48 heures 4	9	18.3	4.3

Tableau 8. Température ambiante pendant les essais de stabilité INERIS

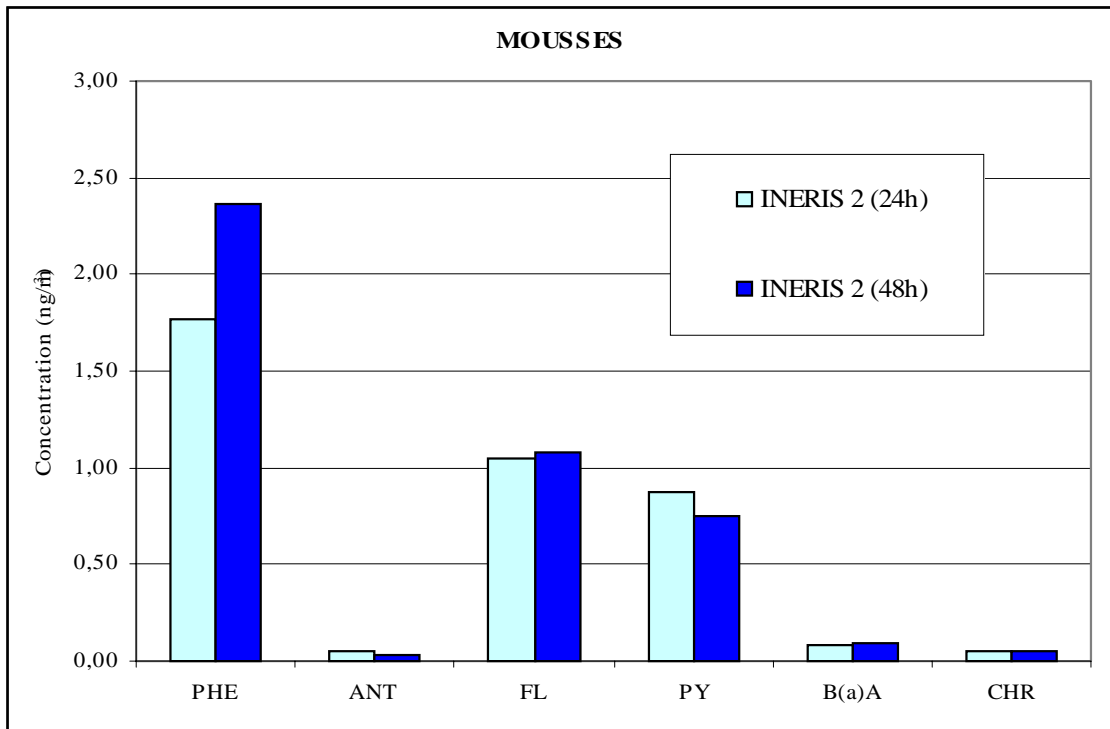
* données manquantes

On observe que les températures moyennes se situent autour de 10-11 °C, avec des maximums à 20 °C sauf pour l'essai INERIS 2 où la moyenne atteint 22 °C avec un maximum à 35 °C. Les concentrations d'O₃ et NO₂ n'ont pas été étudiés compte tenu de la période de prélèvement et du site.

Les résultats obtenus pour l'essai 2, qui représente la situation la plus critique, sont présentés dans les graphiques 13 et 14.

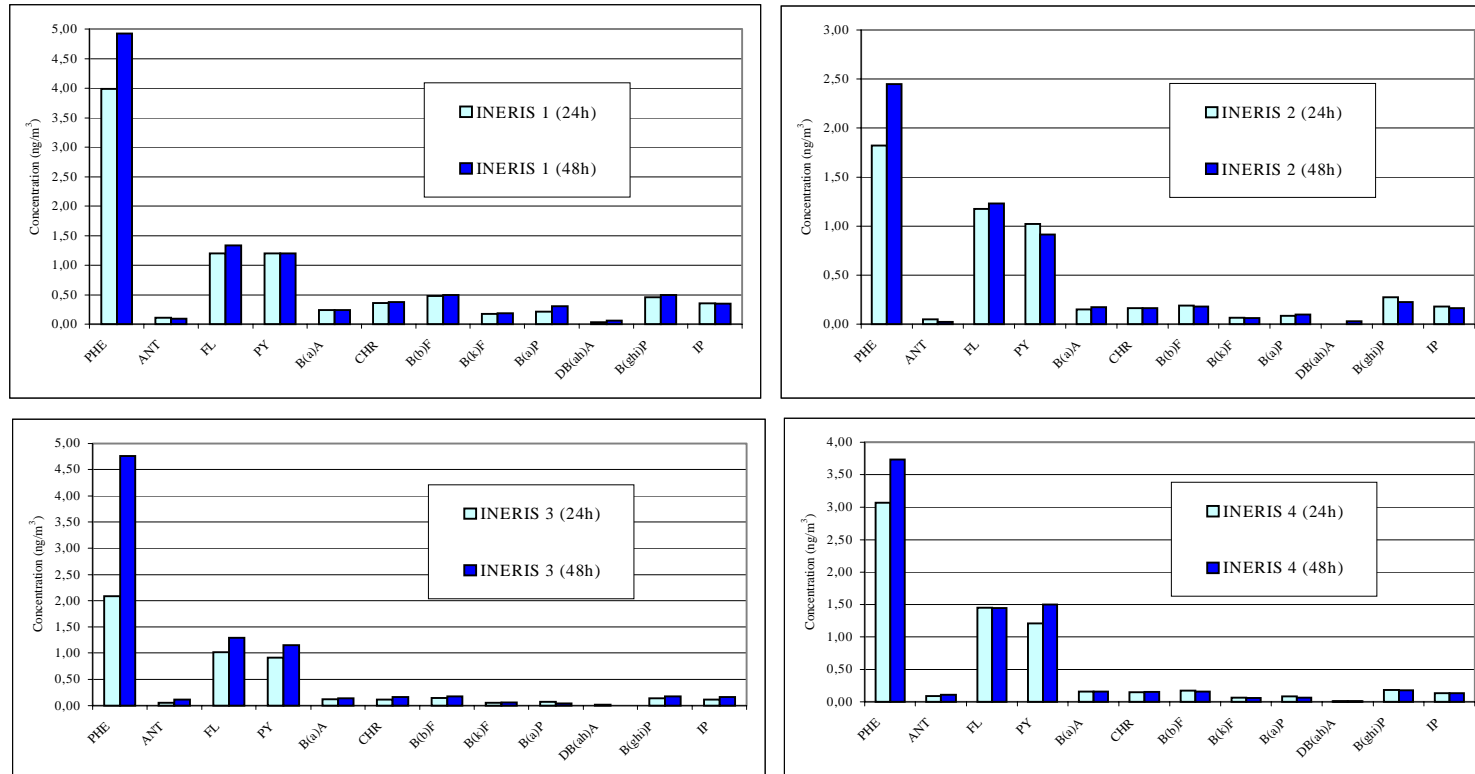


Graphique 13. Résultats des filtres pour l'essai INERIS 2



Graphique 14. Résultats des mousses pour l'essai INERIS 2

Sont présentés dans les graphiques suivants les résultats des autres essais (filtre + mousse).



Graphique 15. Résultats globaux (filtre + mousses) obtenus dans les essais stabilité de l'INERIS

On observe que pour la totalité des essais il n’y a pas de différences significatives entre les échantillons conservés au congélateur (24h) et ceux restés dans l’appareil pendant 48 h, y compris pendant la journée la plus chaude (essais n° 2), que ce soit sur les filtres, ou sur les mousses.

4.3.2 Essais à Montpellier

Lors de la campagne effectuée à Montpellier au mois de mai deux essais supplémentaires ont été réalisés, afin de tester des températures plus élevées que celles rencontrées au mois d’avril dans l’Oise.

Pour les essais de stabilité, le même mode opératoire que pour les essais INERIS a été utilisé.

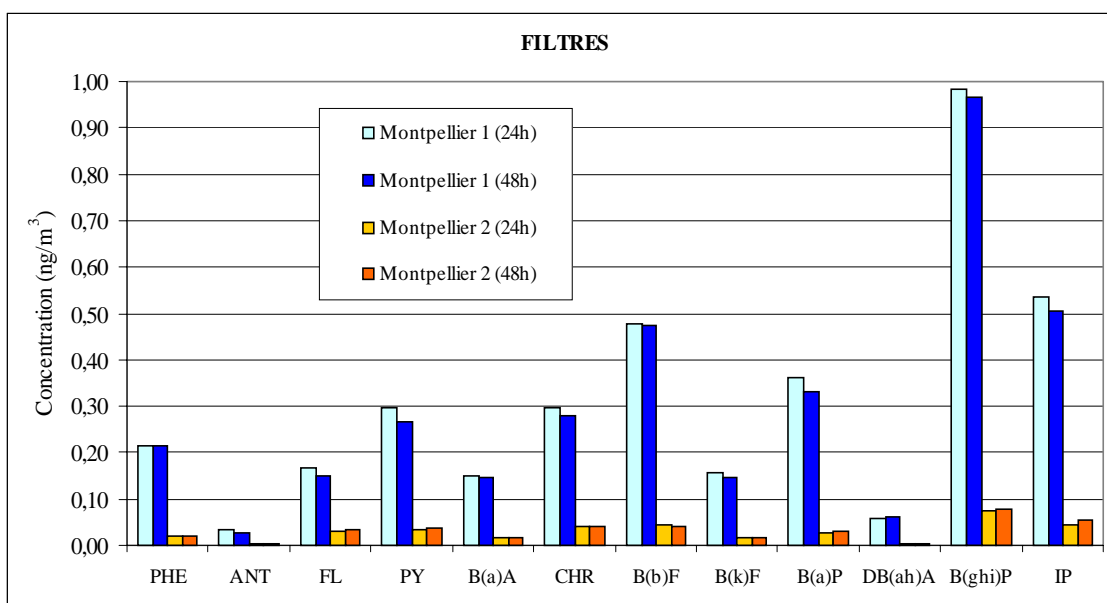
Dans le tableau suivant sont présentées les températures ambiantes moyennes, minimum et maximum pendant la durée des prélèvements ainsi que pendant les 48 heures qui ont suivi.

	Température moyenne (°C)	Température maximale (°C)	Température minimale (°C)
Montpellier 1	26.4	46.4	18.6
48 heures 1	25	46.4	12.3
Montpellier 2	21.6	28.6	18.3
48 heures 2	24.4	40.6	17.9

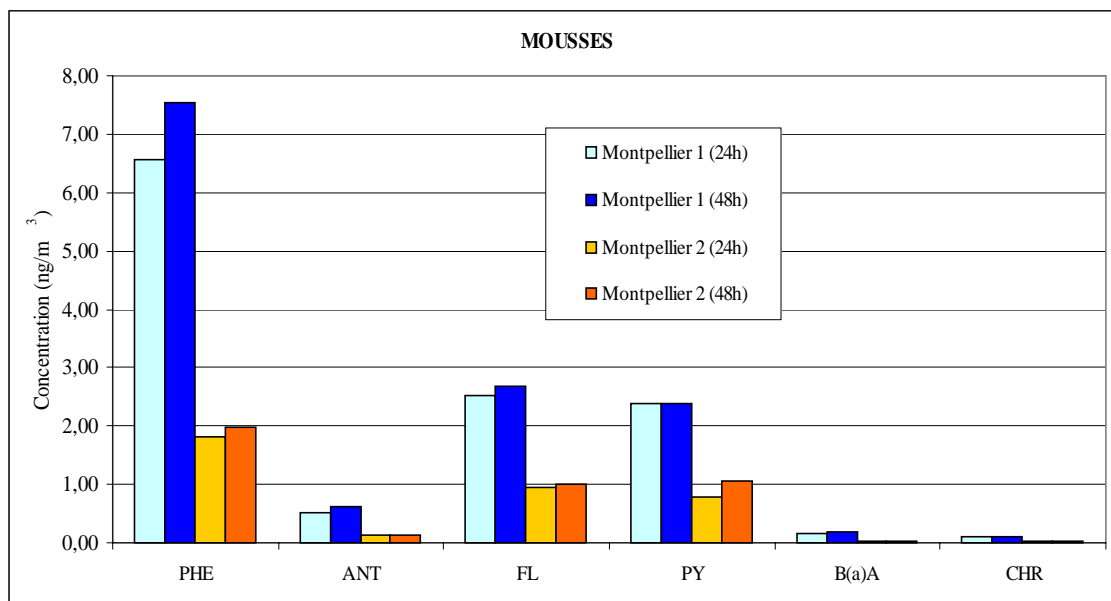
Tableau 9. Température ambiante pendant les essais de stabilité à Montpellier

On observe que les températures moyennes se situent autour de 24 ° C, 12 degrés au dessus des températures rencontrées lors des essais réalisés à l’INERIS, et que les maximums atteignent 46 °C (il faut noter que les appareils ainsi que les capteurs de température, étaient constamment au soleil). O₃ et NO₂ n’ont pas été étudiés.

Dans les graphiques ci dessous sont présentés les résultats des filtres et des mousses.



Graphique 16. Résultats des filtres pour les essais de stabilité à Montpellier



Graphique 17. Résultats des mousses pour les essais de stabilité à Montpellier

On constate que lors des essais réalisés à Montpellier, pour des températures moyennes autour de 24 °C, nous n’observons pas non plus, de différences entre les échantillons conservés au froid et ceux restés sur l’appareil de prélèvement.

4.3.3 Conclusion concernant les essais de stabilité

Compte tenu des résultats obtenus, nous avons pris la décision de commencer la phase pilote sans l’obligation d’aller chercher les filtres et les mousses pendant le week-ends. Sachant, d’une part que les échantillons ne restent pas sur place plus de 48 heures et que les températures moyennes ne dépassent pas les 25 °C, pendant les premiers mois du démarrage de la campagne.

Néanmoins, des essais complémentaires à des températures supérieures à 25 °C seront nécessaires, pendant la durée de la phase pilote. Lors de ces essais qui auront lieu pendant la période d’été, il sera aussi nécessaire de surveiller les concentrations en O₃ et en NO₂ afin d’étudier les possibles pertes par réactivité.

5. TRAVAUX EUROPEENS

5.1 LE « POSITION PAPER »

Comme indiqué dans le rapport de l'année dernière, fin 1999, la commission Européenne via le « Air Quality Management Steering Group », avait créé un groupe de travail pour élaborer des propositions concernant les concentrations des HAP dans l'air ambiant (valeurs limites et recommandations) en vue de l'application de la directive européenne cadre 96/62/EC.

Ce groupe de travail était animé par la Grande Bretagne et y participaient : l'Italie, les Pays Bas, l'Autriche, l'Allemagne, la Norvège, la Suède, la Grande Bretagne et la France ainsi qu'un représentant du JRC et un autre de la Commission Européenne (DG Env. D.3). L'INERIS y représentait la France.

Le but du groupe de travail était de rédiger un rapport (« position paper ») qui serait une des bases de travail pour la rédaction de la directive fille.

La dernière réunion du groupe de travail a eu lieu début avril 2001. Lors de cette dernière réunion tous les chapitres du rapport ont été revus et les dernières corrections ont été apportées.

La version finale du rapport vient d'être mise à disposition du public sur Internet à l'adresse suivante : www.europa.eu.int/comm/environment/air/pp_pah.pdf et les annexes : www.europa.eu.int/comm/environment/air/annex_pah.pdf

Pour rappel, ce rapport a été rédigé dans une approche purement sanitaire et en fonction des données toxicologiques et épidémiologiques existantes. La conséquence sanitaire retenue est le cancer du poumon, ce qui implique que l'inhalation soit considérée comme la voie d'exposition la plus importante. De ce fait, l'ingestion et le contact cutané n'ont pas été étudiés.

Seulement les HAP classés comme étant probablement ou possiblement cancérigènes pour l'homme ont été retenus (classement 2a et 2b du IARC).

Le Benzo(a)pyrène a été choisi comme marqueur du mélange des HAP étudiés, parce plusieurs études montrent qu'il contribuerait à lui seul à environ 40 % de la cancerogénese totale.

Pour le calcul des concentrations limites à respecter, le point de départ a été la valeur d'excès de risque unitaire proposée par l'OMS pour le cancer de poumon :

$$9.10^{-5} \text{ par ng/m}^3 \text{ de B(a)P pour une vie entière}$$

C'est à dire qu'une exposition d'un million de personnes pendant une vie entière (70 ans), 24 heures sur 24 à la concentration de 1 ng/m^3 de B(a)P est susceptible d'induire un excès de décès dûs au cancer du poumon de 87 cas.

La valeur limite proposée, pour le B(a)P uniquement, dans le « position paper » est de :

1 ng/m^3 en moyenne annuelle et sur la fraction PM 10

avec 0.1 ng/m^3 comme objectif de qualité.

Une liste supplémentaire des HAP serait néanmoins à surveiller de façon à vérifier que la contribution du B(a)P à la cancérogénèse totale ne varie pas dans le temps et que son choix en tant que marqueur reste toujours pertinent. Il s'agit du Benzo(a)anthracène (B(a)A), du Benzo(b)fluoranthène (B(b)F), du Benzo(k)fluoranthène (B(k)F), du Benzo(j)fluoranthène (B(j)F), de l'Indéno(123-cd)pyrène (IP), du Dibenzo(ah)anthracène (DB(ah)A), et du Fluoranthène (FL). Ce dernier, bien qu'il ne soit pas classé par l'IARC, a été retenu parce qu'il se trouve à des concentrations très importantes dans l'air ambiant. Il fait également partie des HAP réglementés par l'agence de l'environnement Suédoise.

Dans le « position paper » il est recommandé de faire des prélèvements de 24 heures tous les 6 jours (à jour tournant) de façon à couvrir tous les jours de la semaine, pour avoir une moyenne annuelle la plus représentative.

Il est aussi demandé au CEN de créer un groupe de travail chargé de rédiger une norme Européenne pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P dans la fraction PM 10 dans une gamme comprise entre 0.02 et 5 ng/m³.

5.2 LA DIRECTIVE FILLE EUROPEENNE RELATIVE AUX HAP

Il s'agit de la directive relative à l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel, et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.

Une première version a déjà été envoyée aux Pays membres pour avis. En ce qui concerne les HAP, les recommandations du « position paper » ont été reprises. :

une valeur limite en moyenne annuelle de 1 ng/m³ pour le B(a)P en phase particulaire et dans la fraction PM 10, avec une incertitude (intervalle de confiance de 95 %) inférieure à 50 %).

5.3 LE GROUPE CEN TC 264 WG 21

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

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

Deux réunions préalables ont eu lieu à Munich (9 et 10 avril), et à Paris (11 et 12 juin), cette dernière organisée par l'INERIS.

Lors de la première réunion il a été demandé à tous les pays participants de présenter les données existantes sur le B(a)P dans leurs pays respectifs. Le rapport envoyé par la France se trouve en annexe 5.

Lors de la deuxième réunion, les pays participants ont réfléchi à la faisabilité et au planning des essais inter laboratoires et des campagnes de validation sur le terrain. Les essais inter laboratoires seront réalisés début 2002 et les campagnes de validation sur le terrain seront à prévoir courant 2002. La France participera à ces deux types d'essais.

Les 5 et 6 novembre 2001 a eu lieu la première réunion officielle du groupe CEN TC 264 WG 21 « Measurement method for B(a)P ». Elle s’est tenue au National Physical Laboratory (NPL) à Teddington, UK.

Lors de cette réunion, le changement de groupe ad-hoc en groupe de travail a été notifié au groupe (résolution 281 du CEN/TC 264).

Les comptes rendus de toutes les réunions sont présentés en annexe 6.

Une campagne d’inter comparaison entre différents laboratoires aura lieu début janvier 2002. INERIS participera à cette campagne.

Différentes combinaisons de méthodes d’extraction et d’analyse seront testées. Le choix de la méthode d’extraction dépendra des résultats obtenus ; en effet, le nombre des techniques utilisées en Europe est tellement important qu’un choix s’avère nécessaire.

Dans le tableau suivant sont présentés les pays participants ainsi que les différentes techniques utilisées.

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

Tableau 10. Pays participants et méthodes analytiques correspondantes pour l’inter comparaison laboratoire du groupe CEN HAP

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

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

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

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

Les résultats devront être envoyés au secrétariat avant la prochaine réunion qui se tiendra en Espagne les 22 et 23 avril 2002.

5.4 APPUI AU MATE

Début 2001, des représentants du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) ont assisté à une réunion du « steering group », qualité de l'air à Bruxelles. Lors de cette réunion le « position paper » sur les HAP ainsi qu'une étude technico-économique sur l'implantation d'une valeur limite pour les HAP dans l'air ambiant, réalisée par AEA Technology, ont été présentés.

Les prévisions des émissions des HAP pour 2010 présentées dans ce dernier rapport, étant particulièrement défavorables à la France, il a été demandé à l'INERIS d'examiner en détail ce rapport de façon à pouvoir réagir, le cas échéant, au niveau de l'Europe.

La note de synthèse rédigée à cette fin est présentée ci dessous. Elle concerne d'une part le rapport d'AEA Technology et d'autre part, un rapport du TNO, qui avait servi de base à AEA Technology pour le calcul des prévisions pour 2010 dans son propre rapport.

5.4.1 Rapport d'AEA

Document : Economic evaluation of air quality targets for PAH, draft final report, january 2001. Les figures présentées ci dessous sont tirées de ce document qui est actuellement confidentiel.

Il s'agit d'une étude coût/bénéfices de l'implantation d'une valeur limite dans l'air ambiant pour les HAP.

L'étude est réalisée pour 5 hypothèses de concentrations limites différentes de Benzo(a)pyrène (BaP) dans l'air ambiant (0,01 ; 0,05 ; 0,5 ; 1,0 et 5,0 ng/m³). Le BaP est choisi comme marqueur compte tenu des résultats de certaines études qui suggèrent qu'il contribue pour 40 % environ à la cancérogénèse de la totalité des HAP normalement étudiés.

Le rapport s'articule de la façon suivante :

- Prévisions des émissions pour 2010 à partir des inventaires des HAP disponibles
- Calcul des concentrations ambiantes des HAP par modélisation (comparaison avec les données de mesure disponibles) et évaluation de l'exposition de populations
- Evaluation des coûts induits des hypothèses de concentrations limites Description des effets des HAP sur la santé
- Evaluation des bénéfices pour les différentes hypothèses des concentrations limites
- Comparaisons coûts/bénéfices

Il est noté tout au long du rapport que les incertitudes sont importantes et qu'il faut prendre les résultats seulement comme des indicateurs.

Il est rappelé constamment la nécessité d'avoir des données supplémentaires dans les domaines suivants :

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

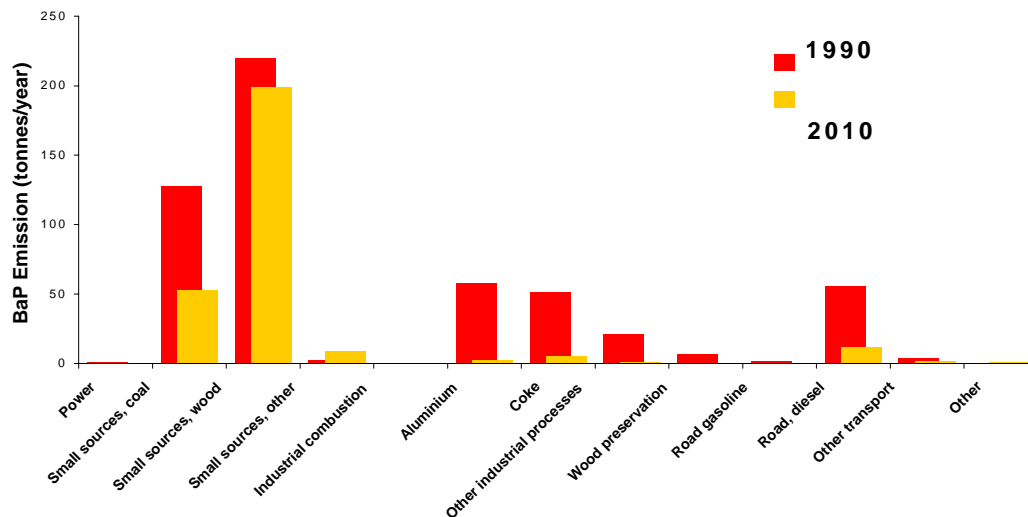
Sources d'émission : prévisions 2010

Les données de base pour le calcul des prévisions proviennent du rapport TNO suivant :

“ the european atmospheric emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants for 1990 ” publié en juin 1997. Chapitre II de la présente note.

Dans la figure 18, on peut observer les émissions de BaP par type de source, prévues pour 2010 et comparées à celles de 1990, pour l'Europe.

La source majoritaire est la combustion de bois (résidentiel, SNAP 0202). On observe pour toutes les sources une diminution des émissions en comparaison avec 1990, sauf pour la combustion domestique de nouveaux combustibles.



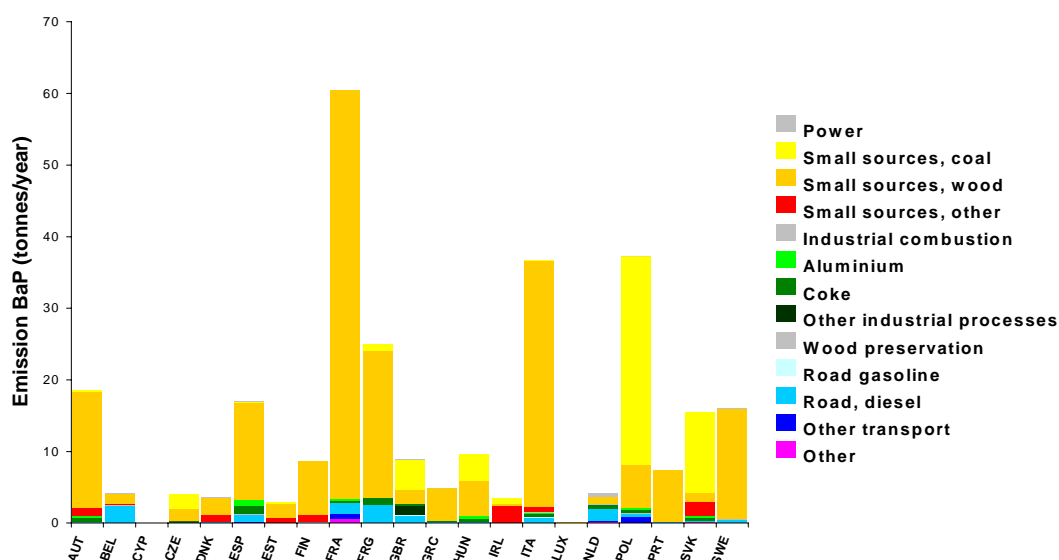
Graphique 18. Projected emission of B[a]P (tonnes/year) in 2010 (orange bars) versus 1990 (red bars), by sector, for the EU15 and 6 Accession Countries

La plus grande diminution concerne les sources industrielles. Il faut tenir compte du fait que pour effectuer le calcul des prévisions, il a été supposé que toutes les mesures de réduction des émissions ont été mises en œuvre en 2010, comme par exemple : la directive IPPC et le protocole UN/ECE POP...

Le graphique 19 montre les prévisions des émissions de BaP par pays et par secteur.

On observe que la France est en tête des émissions de BaP et que la source la plus importante est la combustion du bois (résidentiel, SNAP 0202).

Les données numériques, qui ont été transmises à la demande du groupe de travail, sont présentées sur le tableau 11.



Graphique 19. Projected emission of B[a]P (tonnes/year) in 2010, by country and by sector.

Pays	PJ (Peta joules)	Consommation de bois (tonnes)	Référence	Facteurs d'émission 2010 (Tonnes BaP/PJ bois)	Emissions 2010 (tonnes de BaP)
AUT	116.6	7774667	IIASA 2010	0.14	16.7
BEL	8.8	585933	EUROSTAT 1997	0.16	1.4
CZE	10.7	716461	FAO 1996	0.17	1.8
DNK	15.7	1044800	EUROSTAT 1997	0.14	2.2
EST	11.6	775655	FAO 1996	0.17	1.9
FIN	46.9	3126667	EUROSTAT 1997	0.16	7.4
FRA	369.7	24643667	EUROSTAT 1997	0.16	58.4
DEU	153.9	10257533	EUROSTAT 1997	0.14	22.0
GRC	29.4	1959533	EUROSTAT 1997	0.16	4.6
HUN	31.9	2125000	FAO 1996	0.17	5.3
IRL	2.4	157867	EUROSTAT 1997	0.16	0.4
ITA	226.8	15120000	EUROSTAT 1997	0.16	35.8
LUX	0.6	43000	EUROSTAT 1997	0.16	0.1
NLD	7.5	500000	TNO estimation 99	0.14	1.1
POL	35.9	2395714	FAO 1996	0.17	5.9
PRT	48.1	3209933	EUROSTAT 1997	0.16	7.6
ESP	88.0	5868267	EUROSTAT 1997	0.16	13.9
SWE	43.0	2866667	Estimation des experts nationaux 97	0.14	6.1
GBR	13.5	900000	AEAT estimation 97	0.14	1.9
Total	1261.1	84071364			194.6

Tableau 11. Données numériques du graphique 19

Par rapport au rapport du TNO de 1997 plusieurs facteurs d'amélioration ont été apportées pour le calcul des émissions dues à la consommation de bois par les chauffages domestiques (SNAP 0202) :

- 50 % des foyers existants sont des foyers ouverts.
- Prise en compte par certains pays de la mise en place depuis 1995 de mesures d'optimisation des foyers (performances et rendement énergétique améliorés), c'est le cas de l'Autriche, la Norvège, la Suède, le Danemark, l'Allemagne, la Suisse, les Pays Bas et le Royaume Uni. Pour le reste des pays de l'union Européenne, seulement 20 % des foyers sont considérés comme optimisés et aucun dans les autres pays. Des travaux Hollandais montrent que la mise en place des mesures d'optimisation des foyers, peut faire réduire de 45 % les émissions de HAP.
- En ce qui concerne la distribution spatiale des émissions, ils considèrent que les émissions dues à la combustion du bois sont majoritaires en milieu sub-urbain et rural et qu'elles ne sont pas fonction du nombre d'habitants. Pour le calcul, a été retenue une liste de villes de plus de 10000 habitants préparée par l'OMS, en estimant que la consommation dans ces villes représentait seulement 10 % de ce qui est consommé ailleurs (en dehors des villes). Il faut néanmoins constater que même après correction certains villes présentent de fortes concentrations ambiantes de BaP, comme par exemple Paris (voir figure 3).

Calcul des concentrations ambiantes et évaluation de l'exposition

Pour estimer les concentrations ambiantes le modèle EUTREND 1.17 a été utilisé. Il prend en compte les émissions, la dispersion, l'advection, les transformations chimiques et les dépôts secs et humides.

Les points chauds (hot spots) où seulement un type de source est prédominant sont aussi pris en compte :

Sites industriels

Trafic

Résidentiel

Le hot spot " résidentiel " :

La plus importante contribution à la source résidentielle (SNAP 0202) est la combustion des combustibles solides, le bois en particulier.

La distance entre deux sources est estimée à 30 m dans les zones rurales et à 50 m dans les zones urbaines.

Pour les calculs on considère deux situations différentes : zone urbaine et zone rurale. La situation est différente d'une part, par la différence de densité de population et d'autre part par la différence de consommation du bois.

La consommation de charbon est la même sur un site rural et urbain.

La consommation de bois, d'après des données Hollandaises, est considérée 10 fois supérieure en zone rurale qu'en zone urbaine, ce qui veut dire que la consommation en zone urbaine représente seulement 10 % de la consommation de la zone rurale.

Concentrations ambiantes : Prévisions 2010

La figure 4 présente les prévisions de concentrations de fond en Europe. La plupart des pays se situent autour de 0,15 ng/m³ avec des pics entre 1,5 et 2,8 ng/m³ dans le bassin Parisien par exemple.

La contribution de la source bois (résidentiel, SNAP 0202) est présentée dans la figure 5. En France la source bois représente environ 80 à 95 % de la totalité des émissions de BaP.

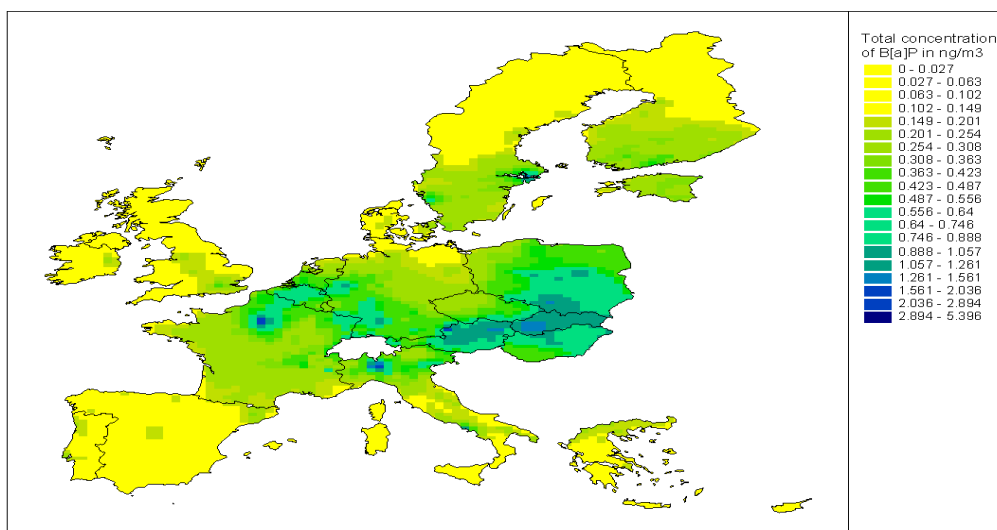


Figure 4. Rural background concentration of B[a]P across Europe in 2010.

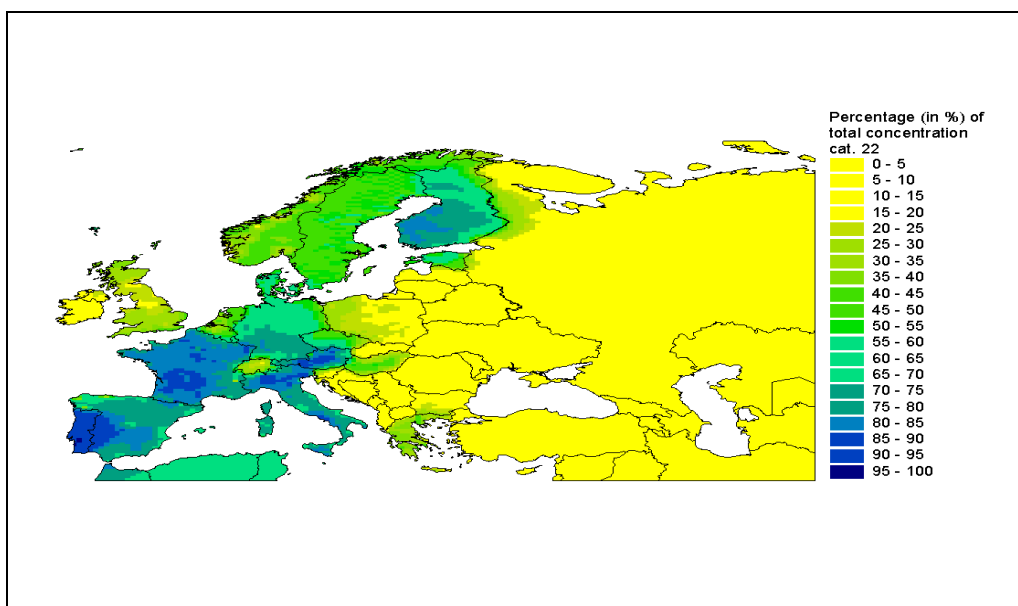


Figure 5. Contribution of B[a]P from small sources wood to total background concentration of B[a]P, in %.

Analyse du rapport

Il s'agit dans un premier temps de comprendre pourquoi la France se trouve en tête des prévisions des émissions de BaP en 2010 et pourquoi la contribution du bois est si importante.

- Le passage du rapport TNO de 1997 où les données concernent 6 HAP au rapport AEA technology 2001 qui concerne le BaP n'est pas très clair.

- En ce qui concerne le calcul des émissions et les prévisions pour 2010, la France se retrouve en tête des pays Européens, il faut dire que les données qui ont servi de base pour ce calcul proviennent d'un rapport du TNO publié en 1997 dans lequel la France se trouvait déjà en tête des émissions de HAP. L'analyse de ce rapport se trouve dans le chapitre II.

C'est qu'il faut retenir c'est que les émissions sont en baisse par rapport à 1990.

- Il faut tenir compte des incertitudes très élevées pour toutes les sources mais surtout pour la source bois. Ceci est dû au peu de données existantes concernant la quantité de bois procurée par des voies non commerciales.

- Les approximations effectués, ne favorisent pas la France : l'optimisation des foyers dans certains pays Européens comme l'Allemagne, le royaume Uni et les Pays Bas.... apporterait une diminution des émissions des HAP de 45 % environ...

De plus, beaucoup de pays n'introduisent pas dans leur calcul de consommation de bois la quantité qui serait approvisionnée en dehors des circuits commerciaux, ce qui n'est pas le cas de la France. *Des données ADEME estiment la consommation de bois à 35 Mm³ par an, ce qui équivaut à une consommation annuelle de 26 millions de tonnes environ, contre 24,6 millions de tonnes estimées par le TNO (voir tableau 11).*

Le problème n'est donc pas que les données Françaises sont surestimées mais que les données des autres pays sont peut être sous-estimées :

La prise en compte de facteurs d'optimisation des foyers et le fait que la consommation de bois hors circuits commerciaux n'est pas indiquée, conduit à ce que les émissions des autres pays soient nettement plus faibles que celles de la France.

- En ce qui concerne les prévisions des concentrations ambiantes, les calculs ont été effectués, sur la base des données Hollandaises, les incertitudes sont donc élevées pour les autres pays.

Les valeurs indiquées à Paris (de 1.5 à 2.8 ng/m³), dues d'une part à la densité élevée de population et d'autre part à la consommation élevée du bois en France, toujours par rapport aux autres pays, ne sont pas aberrantes comparées aux données d'AIRPARIF, qui montrent des concentrations moyennes annuelles pour le BaP de l'ordre de 0,3 à 1,5 ng/m³ en fonction du site (urbain proche, de fond ou avec influence industrielle) avec de pics qui peuvent aller jusqu'à 12,4 ng/m³ sur le site de Gennevilliers par exemple.

Une fois de plus on peut dire que ce sont les concentrations ambiantes des autres pays qui sont sous-estimées, par rapport à la France.

- La contribution de la source bois est estimée entre 80 et 95 % pour la France, le CITEPA en 1999 considère que la source résidentielle autres combustibles, qui prend en compte le bois, contribue de 89.4 % aux émissions totales de HAP, ce qui reste très proche des estimations du TNO.

5.4.2 Rapport du TNO

Document : the european atmospheric emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants for 1990, publié en juin 1997 par le TNO.

Il s'agit de l'inventaire des émissions des métaux (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc) et des polluants organiques persistants (HAP, dioxines, furannes, xylènes...) pour 1990.

Ce rapport a servi de base pour le calcul des prévisions 2010 pour les HAP.

L'expert français consulté à l'époque était :

Mr Jean-Paul Rivaud du ministère des Affaires Etrangères.

Les auteurs ont utilisé les inventaires OSPARCOM, HELCOM et U-ECE pour la réalisation du rapport.

Dans le cas où des données n'existent pas pour un composé donné, le TNO fait des estimations envoyées aux pays pour avis. Les facteurs d'émissions utilisés sont les mêmes pour tous les pays d'Europe de l'Ouest.

De plus, le TNO compare systématiquement les données des inventaires des différents pays avec leurs propres estimations. Les données sont révisées si un écart de plus d'un facteur 3 est constaté pour une source dont la contribution aux émissions totales est supérieure à 10 %. Après quoi il n'est pas très clair si ce sont les données des inventaires du pays qui sont utilisées ou les estimations du TNO, mais dans tous les cas, normalement, toutes les données du rapport ont été révisées et acceptées par les différents pays, dans le cas contraire c'est noté dans le rapport.

Les données françaises ont été tirées d'un rapport qui n'avait pas été soumis officiellement par la France . Seulement un rapport français est cité dans la bibliographie, il s'agit de :

Bouscaren R. et A. Bouscaren. Inventaire des émissions dans l'atmosphère de métaux et de POP en France en 1990, CITEPA, 1996.

- En ce qui concerne les **HAP**, il est dit dans le rapport que les données françaises ont été fournies par la France.

Les HAP pris en compte sont : Benzo(a)pyrène (BaP), Benzo(b)fluoranthène (BbF), Benzo(ghi)pérylène (BghiP), Benzo(k)fluoranthène (BkF), Fluoranthène (FL) et Indéno(cd-123)pyrène (IP).

Les **incertitudes** estimées pour les **HAP** sont très élevées : **facteur 2 à 5**. Ceci est surtout dû au manque d'information sur la combustion du bois dans les chauffages domestiques (source résidentiel, SNAP 0202).

Dans le tableau suivant nous avons comparé les données pour les HAP du rapport du TNO de 1997 qui ont été vraisemblablement tirées du rapport CITEPA de 1996, cité ci dessus, avec les données du rapport CITEPA de 1999. **Les données présentées sont celles de 1990.**

Secteur	Code SNAP	Emissions		Contribution	
		TNO (tonnes)	CITEPA (tonnes)	TNO (%)	CITEPA (%)
Combustion dans l'industrie de l'énergie et de la transformation de l'énergie	01	3.41	0.7		
Combustion hors industrie	02	3172	1667.5	Environ 90	89.4
<i>Résidentielle (dont combustion de bois)</i>	0202	3172	1640		
Combustion dans l'industrie manufacturière	03	-	8.2		0.4
Procédés de production	04	90.7	7.5	Environ 3	0.2
<i>Industrie des métaux non ferreux</i>	0403	84.2	1.3		
Utilisation de solvants et autres produits	06	0.24	0.1		
Transport routier	07	129	105.3	Environ 7	5.7
Autres sources mobiles et machines	08	25.8	18.8	Environ 1	1
Traitement et élimination des déchets	09	4.9	11		0.6
Autres sources et puits (dont nature)	11	52.5	15.5	Environ 2	0.8
Total		3479	1834.5		

Tableau 12. Données des émissions et contribution aux émissions des HAP en 1990

Il existe un facteur 2 entre les données CITEPA et les données présentées dans le rapport du TNO, qui à son tour annonce une incertitude d'un facteur 2 à 5 pour les HAP.

Il est vrai que les données des autres pays sont beaucoup plus faibles :

243 tonnes pour l'Autriche	184 tonnes pour les Pays bas
76,7 tonnes pour le Danemark	140 tonnes pour la Norvège
694 tonnes pour l'Italie	282 tonnes pour la Suède
420 tonnes pour l'Allemagne	1437 pour le Royaume Uni
521 tonnes pour l'Espagne	

mais elles sont toutes inférieures aux données CITEPA (1834 tonnes).

Si on regarde plus en détail les données des autres pays on peut constater que pour l'Allemagne et l'Espagne, la source combustion résidentielle (dont le bois), code SNAP 0202 n'est pas répertoriée (! !).

Dans d'autres pays elle est sous-estimée et donc, d'autres sources deviennent majoritaires (l'utilisation des solvants (SNAP 06), au Danemark, Royaume Uni et Pays Bas, la combustion dans l'industrie de l'énergie (SNAP 01), en Autriche), seulement en Suède la combustion résidentielle (SNAP 0202) est également la source majoritaire des HAP.

On peut dire, à nouveau, que la France se retrouve en tête des émissions des HAP en Europe, dans la mesure les données des autres pays sont vraisemblablement sous-estimées.

Donc, du fait, que les données de ce rapport ont servi de base pour le calcul des prévisions 2010 ce n'est pas étonnant que la France se retrouve à nouveau en tête des prévisions.

5.4.3 Conclusion concernant les scénarios d'émissions des HAP

Ces réflexions font essentiellement apparaître, que des données supplémentaires sont indispensables dans toute l'Europe aussi bien au niveau des inventaires d'émission que des concentrations ambiantes pour comparer sur des bases saines les situations des différents pays.

En ce qui concerne les inventaires d'émissions, des travaux sont nécessaires pour affiner les facteurs d'émissions en HAP et surtout d'homogénéiser les inventaires, ainsi que les hypothèses de travail entre les différents pays Européens.

A ce titre, les travaux de l'INERIS réalisés dans le programme du titre IV, permettront d'améliorer les connaissances des émissions à partir des foyers domestiques.

Parallèlement, cette année démarre en France le programme pilote HAP pour la mise en place de la mesure des HAP par les Associations de mesure de la qualité de l'air, ce programme ainsi que tous les autres travaux du LCSQA apporteront des renseignements très importants sur les niveaux des concentrations urbaines.

Des données sub-urbaines et rurales sont néanmoins aussi indispensables pour bien quadriller les niveaux des concentrations en France. Il faudrait aussi faire des mesures autour des points chauds (hot-spots) pour mieux caractériser l'exposition des populations.

6. HAP OXYGENES

L'objectif de ces travaux est d'une part de développer une méthode analytique adaptée à la mesure simultanée des HAP et des HAP oxygénés et d'autre part d'assurer une veille scientifique sur les études en toxicologie existantes sur ces composés.

En effet de fortes concentrations en HAP oxygénés avaient été mises en évidence lors des essais réalisés sur des particules diesel et dans l'air ambiant (voir rapport LCSQA de 1998, convention 19/97).

6.1 MISE AU POINT ANALYTIQUE

Au cours de cette mise au point analytique nous avons étudié la faisabilité de l'analyse des HAP oxygénés par HPLC/fluorescence afin de pouvoir les analyser simultanément avec les HAP classiques, pour éviter des étapes analytiques supplémentaires, comme par exemple, une purification de l'échantillon ou un changement de solvant...

Quatre HAP oxygénés ont été étudiés : 1-naphaldéhyde, 9-fluorenone, anthraquinone et phénanthrène-9-carboxaldéhyde. Ils ont été choisis parce qu'ils ont été détectés dans les particules diesel et dans l'air ambiant lors de nos précédents essais.

6.1.1 Essais réalisés

Le temps de rétention ainsi que l'ordre d'élution ont été calculés avec les conditions chromatographiques normalement utilisées pour les HAP classiques (colonne SUPELCOSIL-LC-PAH), avec une détection par fluorescence et UV.

L'ordre d'élution est le suivant :

1-naphaldéhyde, 9-fluorenone, anthraquinone et phénanthrène-9-carboxaldéhyde.

Nous avons constaté une mauvaise détection avec la méthode fluorimétrique, mais de très bon résultats avec la détection UV (244 nm).

En ce qui concerne la séparation des HAP et des HAP oxygénés, nous avons constaté une co-élution entre le naphtalène (NAP) et l'anthraquinone (temps de rétention très proches). Ceci est d'autant plus gênant que les concentrations ambiantes du NAP sont relativement élevées.

Même avec un changement de gradient nous n'avons pas réussi à les séparer.

Nous avons donc décidé de mettre deux colonnes différentes en série, de manière à essayer de séparer ces deux composés : SYMMETRY C8 suivie de la colonne utilisée précédemment. La première colonne étant plus polaire elle a plus d'affinité avec les HAP oxygénés et peut donc les retenir davantage. En annexe 7 est présenté un chromatogramme obtenu pour un mélange des HAP et HAP oxygénés, dans les conditions analytiques citées ci dessus.

On obtient ainsi une très bonne séparation pour tous les composés.

Une étude de linéarité a ensuite été effectuée pour les HAP oxygénés étudiés, entre 0 et 1500 ng/ml avec la détection UV à 244 nm. On obtient des coefficients de corrélation (r^2) supérieures à 0.999 pour les quatre composés.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont aussi été calculées. Dans le tableau 13 sont présentés les résultats obtenus ainsi que les concentrations ambiantes représentées, sur la base d'un prélèvement de 24 heures avec un DA-80 équipé d'une tête PM 10 (720 m³ d'air prélevés).

Les limites sont calculées selon la méthode du bruit de fond (voir rapport HAP de 2000, convention 18/99).

Composé	LD (ng/ml)	LQ (ng/ml)	Concentration (ng/m ³)
1-naphtaldéhyde	50	160	0.22
9-fluorenone	25	80	0.11
Anthraquinone	35	110	0.15
Phénanthrène-9-carboxaldéhyde	30	100	0.14

Tableau 13. Limites de détection et de quantification pour les HAP oxygénés.

Les limites de détection sont plus élevées que celles obtenues l'an dernier pour les HAP classiques, mais compte tenu des concentrations en HAP oxygénés dans l'air ambiant (de l'ordre de 10 à 50 ng/m³) ces résultats restent tout à fait satisfaisants.

6.1.2 Conclusion concernant la mise au point analytique pour les HAP oxygénés

Il est possible de réaliser l'analyse quantitative de quatre HAP oxygénés simultanément avec les HAP classiques, mais seulement en détection UV.

Néanmoins, des améliorations peuvent être apportées, notamment pour le 1-naphtaldéhyde, avec la possibilité d'utiliser des longueurs d'onde différentes. Ceci fera l'objet d'une mise au point ultérieure.

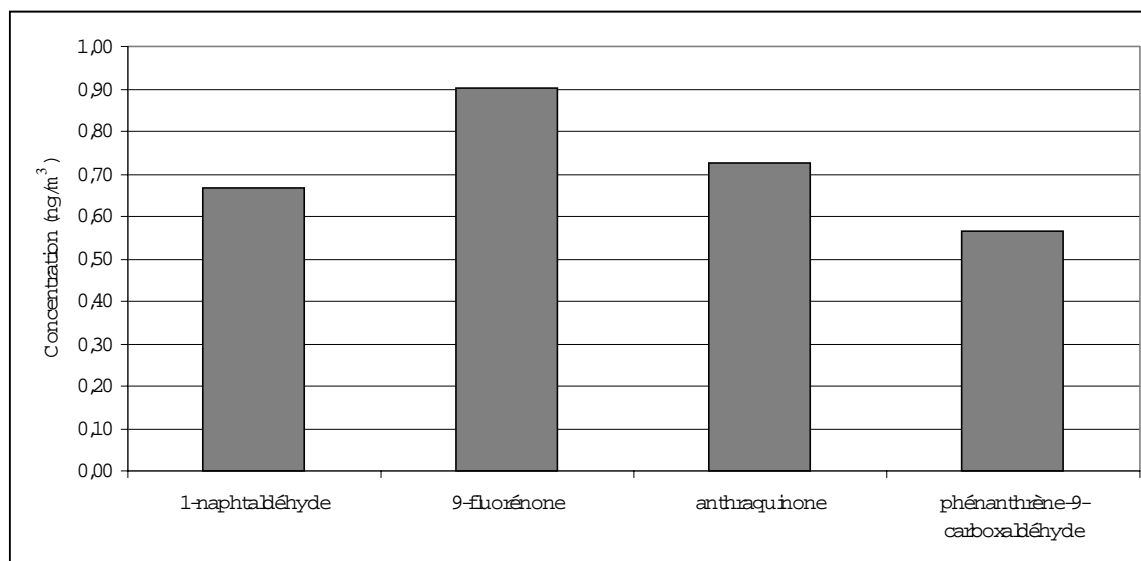
6.2 ESSAIS SUR LE TERRAIN

Nous avons voulu mettre en pratique notre mise au point analytique sur des échantillons réels. Pour cela quelques échantillons de la campagne de Montpellier ont été utilisés.

Nous avons analysé tous les filtres et les mousses des prélèvements effectués avec le DA-80. L'analyse du blanc du filtre (150 mm) et des mousses a aussi été effectuée.

Dans le graphique 20 est présentée la moyenne des 6 jours de prélèvement de la somme du filtre et de la mousse.

Nous observons des concentrations assez faibles par rapport à celles rencontrées en 1998 sur la porte d'Auteuil à Paris (rapport LCSQA, HAP 2000, convention 19/97). Il faut tenir compte du fait qu'à Montpellier il s'agissait d'un site de fond contre un site trafic à Paris.



Graphique 20. Concentration moyenne des HAP oxygénés à Montpellier

Ce premier essai sur le terrain pour les HAP oxygénés, met en évidence d'une part la faisabilité de l'analyse par HPLC/UV et d'autre part leur présence sur des sites urbains de fond à des concentrations semblables à celles des HAP classiques.

Courant 2002 des essais complémentaires seront effectués sur les HAP oxygénés sur différents sites, aussi bien urbains qu'industriels.

6.3 TOXICITE DES HAP OXYGENES. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE, PAR G. LACROIX

Les particules émises au niveau des échappements diesel sont formées essentiellement d'un squelette carboné sur lequel sont adsorbés des sulfates et des nitrates inorganiques, des métaux à l'état de traces et divers composés organiques dont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés oxygénés, soufrés et/ou nitrés (IARC, 1989). Le poids moléculaire des HAP présents au niveau des particules diesel est le plus souvent compris entre 152 et 320 g/mol (IARC, 1989). La partie organique soluble représente habituellement 15 à 45% de la masse totale des particules et se décompose en fractions non polaire (HAP aliphatiques et hydrocarbures dérivés du fuel et de l'huile non brûlés), modérément polaire (nitroarènes et HAP de type quinones) et polaire (dérivés acides et alcools des HAP) (IARC, 1989).

Les particules diesel, en raison de leur petite taille, sont susceptibles de pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire. De nombreuses études ont montré le rôle particulièrement important de la fraction organique, par rapport au squelette carboné, dans la toxicité des particules diesel. Si la nocivité des HAP est maintenant bien connue (ATSDR, 1995), celle de leurs dérivés polaires (notamment oxygénés) est à ce jour moins documentée. Or la présence de ces derniers sur les particules diesel pose la question de leurs effets biologiques potentiels au niveau de l'organisme. Cette interrogation paraît d'autant mieux justifiée que plusieurs travaux avaient montré que le potentiel mutagène de différents nitro-HAP connus, tels que les nitrofluoranthènes et les nitropyrènes ne contribuait qu'à concurrence de 10 à 20 % de l'activité mutagène totale de particules atmosphériques (Arey *et al.*, 1988 ; Tokiwa *et al.*, 1983), suggérant la présence possible d'autres espèces mutagènes inconnues dans la fraction polaire des extraits organiques particulaires.

Les dérivés polaires des HAP sont très nombreux et variés et peuvent porter, en plus de l'oxygène (sous forme de fonction alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, quinone...), d'autres éléments parmi lesquels l'azote, le soufre, le brome, le chlore etc. Nous ne pouvons donc prétendre à être totalement exhaustifs sur la toxicité de ces composés. La première partie de ce bilan décrit brièvement l'origine et le type de composés polaires des HAP déjà mis en évidence. La seconde partie donne des informations plus précises sur la toxicologie des dérivés oxygénés, classés par le nombre de cycles aromatiques présents (essentiellement de 2 à 4 car ce sont les plus fréquemment rencontrés dans la phase polaire) puis par la fonction portée (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, quinone et autres). Une attention particulière a été portée à quatre HAPox, décelés par l'INERIS en quantité relativement importante au niveau des particules diesel (Leotz-Gartziandia, 1998 ; Leotz-Gartziandia *et al.*, 2000) : la 9,10-anthraquinone, la 9-fluorénone, le 1-naphtaldéhyde et le phénanthrèncarboxaldéhyde.

6.3.1 Sources et types de composés détectés

Divers travaux ont porté sur la caractérisation des composés présents au niveau des échappements de véhicules diesel, et notamment de la phase particulaire. La fraction **non polaire** contient des hydrocarbures issus du fuel non brûlé et de l'huile. De plus, de nombreux HAP d'un poids moléculaire compris entre 178 et 320 g/mol ont été identifiés (IARC, 1989). Dans le cas d'un véhicule diesel léger, il a été montré que cette fraction comptait pour environ 59% en poids (Schuetzle, 1983). La fraction **polaire**, qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de ce travail, comporte une phase dite modérément polaire (environ 9%) et très polaire (environ 32%). Les composés retrouvés dans la phase modérément polaire sont en majorité des HAP oxygénés de type cétone (3 et 4 cycles), aldéhyde (2 à 5 cycles), alcool (3 à 4 cycles), et dans une moindre mesure des anhydrides d'acide naphthalique, des quinones (3 à 4 cycles) et des HAP nitrés (3 à 5 cycles) (Tableau 14). Les composés retrouvés dans la phase très polaire sont en majorité des dérivés carboxyliques et dicarboxyliques des HAP (Schuetzle, 1983).

Dérivé de HAP	Fraction (% en poids)
HAP de type cétone	24,7
HAP de type carboxyaldéhyde	20,6
HAP de type acide anhydride	9,1
Hydroxy-HAP	19,0
HAP de type quinone	12,0
Nitro-HAP	0,5
Autres HAP oxygénés	14,1

Tableau 14. Distribution de dérivés des HAP dans la fraction modérément polaire d'un extrait particulaire émis par un véhicule diesel léger (d'après Schuetzle, 1983 cité dans IARC, 1989).

Ces observations ont confirmé les résultats obtenus lors d'une étude plus ancienne, où ces différentes classes de composés oxygénés avaient été détectées (qualitativement) dans un échappement diesel (Yu et Hites, 1981).

Une étude plus récente a également caractérisé divers HAP oxygénés au niveau d'un aérosol urbain (Allen *et al.*, 1997). Ont été identifiés, sept dérivés de type cétone (1-acénaphthénone, 9-fluorénone, 11H-benzo (a) et (b) fluoren-11-one, 7H-benzo(c)fluoren-7-one, benzanthrone et 6H-benzo(cd)pyrene-6-one), quatre HAP diones (1,4-naphtoquinone, phénanthrènequinone, 5,12-naphthacènequinone et benzo(a)pyrene-6,12-dione) et un dérivé de type acide dicarboxylique anhydride (anhydride naphthalique).

La liste des composés détectés n'est sûrement pas exhaustive et les quantités ne sont données qu'à titre indicatif. Il est clair que la composition des différents HAP oxygénés dépend de la formulation du carburant et de la motorisation ou encore du lieu où sont prélevés les aérosols urbains.

6.3.2 Toxicité de la fraction polaire des particules diesel

Dans l'étude de Schuetzle, le potentiel mutagène des différentes fractions issues de la phase particulaire (non polaire, modérément polaire et polaire) a été évalué par le test d'Ames, en présence ou non d'un activateur métabolique (S₉). Les résultats sont présentés dans le tableau 15 ci-dessous (Schuetzle, 1983).

Fractions	Mutagénicité relative (extrait particulaire)	
	Sans S ₉	Avec S ₉
Non polaire	< 0,3	4,2
Modérément polaire	15,2	14,0
Polaire	8,1	1,8
Totale	23,6	20,0

Tableau 15. Potentiel mutagène relatif, évalué par le test d'Ames (souche TA 98), des différentes fractions issues de la phase particulaire d'un échappement diesel (Schuetzle, 1983).

La fraction modérément polaire, bien que ne représentant que 9% en masse, est apparue responsable, à plus de 50%, du caractère mutagène de l'extrait total, évalué par le test d'Ames (Schuetzle, 1983). Il a été montré que l'ensemble des HAP nitrés de cette fraction contribuaient à plus de 40% au potentiel mutagène total. Les composés les plus significatifs étaient les nitropyrènes, les dinitropyrènes et les nitrohydroxypyryènes (Schuetzle, 1983).

6.3.3 Toxicité des dérivés polaires du naphthalène

Dérivés hydroxylés

Peu de données toxicologiques ont été trouvées sur ces composés, excepté s'ils sont utilisés à des applications particulières. C'est le cas des deux isomères hydroxynaphtalènes, communément appelés 1-naphtol (ou N-naphtol) et 2-naphtol (ou β-naphtol), utilisés dans la synthèse d'un grand nombre de colorants, de divers médicaments, de substances parfumantes, d'antioxydants, d'insecticides etc. Le 2-naphtol est classé comme nocif (Xn) à concentrations supérieures à 25%. Il n'est pas classé du point de vu de sa cancérogénicité par le National Toxicology Programm (NTP).

(sources : atsdr.cdc.gov/8080/gsql/getsubstance.script?in_cas=000135-19-3)

www.worksafe.gov.au/cgi-bin/worksafe.exe

L'ingestion de naphthol se caractérise, chez le rat, par des effets toxiques au niveau du foie (Badescu *et al.*, 1996).

Dérivés de type aldéhyde ou cétone

L'activité mutagène de différents aldéhydes a été testée *via* le test d'Ames (Barfknecht *et al.*, 1980, cité par Yu et Hites, 1981). Parmi ceux-ci, le 1- et le 2-naphtaldéhyde se sont révélés toxiques mais non mutagènes. Aucun caractère mutagène n'a été mis en évidence pour le 6-méthyl-2-naphtaldéhyde. Par voie orale, la DL₅₀ du 1-naphtaldéhyde chez le rat mâle est de l'ordre de 1 108 (958-1889) mg/kg et chez le rat femelle de l'ordre de 667 (495-1293) mg/kg. Les décès sont survenus en 2 heures à 2 jours. Les manifestations cliniques étaient de faible intensité. Une prostration a été notée aux plus fortes doses (Eastman Kodak Company, 1991). Le 1-naphtaldéhyde pur a été appliqué sur la peau de 3 cobayes aux doses de 5 à 20 ml/kg, sous pansement occlusif. Aucune mortalité n'a été observée. La DL₅₀ par voie cutanée est donc supérieure à 20 ml/kg. Au bout de 24 heures, un érythème modéré et un œdème ont été observés. Au bout de une à deux semaines, une desquamation de la peau a été notée (Eastman Kodak Company, 1991).

Dérivés de type acide carboxylique

Le 1-naphtalène acide acétique, utilisé comme herbicide et comme régulateur de croissance des plantes, peut causer des irritations nasales. Il n'a pas été classé par le National Toxicology Programm (NTP) en regard de ses propriétés cancérigènes (source : toxnet.nlm.nih.gov.).

Les naphtoquinones, et notamment l'isomère 1,4-, sont présentes naturellement au niveau de divers pigments végétaux. La 1,4-naphtoquinone est également un précurseur de la vitamine K. Sa DL₅₀ par voie orale chez le rat est de 190 mg/kg et chez le cobaye de 400 mg/kg. La dose létale la plus basse, publiée dans la littérature, est de 140 mg/kg par voie orale chez la souris. Ce composé est suspecté de présenter une activité cancérigène. Des tumeurs ont été notées chez des souris exposées à la 1,4-naphtoquinone par badigeonnage sur la peau à la dose de 800 mg/kg durant 29 semaines en continu. Aucune donnée de mutagenèse n'est disponible. Des effets sur la reproduction ont été notés chez des rats ayant reçu 5 mg/kg de produit par voie sous cutanée, la veille de l'accouplement (source : ntp-server.niehs.nih.gov). Concernant la 1,2-naphtoquinone, la concentration létale la plus basse, rapportée dans la littérature, est de 250 mg/kg par voie orale chez le rat. Les données de mutagenèse et de cancérogenèse ne sont pas disponibles, de même que les effets sur la reproduction (source : ntp-server.niehs.nih.gov). La 1,2-naphtoquinone et la méthyl-1,4-naphtoquinone (ménadione) se sont révélées directement mutagènes (sans activation métabolique) par le test d'Ames (Flowers-Geary *et al.*, 1996).

De nombreux autres dérivés oxygénés du naphtalène (porteurs notamment de fonctions mixtes : quinone, hydroxy, methoxy, cétone...) ont été identifiés sur le site Internet "Chemfinder" (www.chemfinder.com) mais aucune donnée toxicologique n'a été trouvée pour ces composés.

6.3.4 Toxicité des dérivés polaires de l'antracène

L'étude de Schuetzle a révélé la présence, au niveau de la fraction modérément polaire des particules diesel, de dérivés de l'antracène de type alcool (hydroxyanthracènes, méthylés ou non) cétones (anthrones, méthylées ou non), carboxaldéhyde, anhydride acide et quinones (Schuetzle, 1983).

Dérivés de type cétone

La 1,8-dihydroxy-anthrone (Dithranol) est un antipsoriasique. Aucune donnée n'est disponible sur sa toxicité (source : ntp-server.niehl.nih.gov).

Dérivés de type quinone

De nombreuses données toxicologiques sont disponibles sur les dérivés de l'anthracène de type quinone.

L'antraquinone (9,10-antraquinone) est utilisée dans l'industrie comme intermédiaire de fabrication de colorants et de pigments, comme additif dans l'industrie du papier, comme catalyseur pour l'isomérisation des huiles végétales et comme accélérateur de nickelage (NTP, 1999a). Elle est également utilisée aux Etats-Unis comme répulsif pour les oies, notamment près des aéroports, des sites commerciaux, industriels ou municipaux, des terrains de golfs, des pépinières et des décharges (source : www.epa.gov/oppbppd1/biopesticides/factsheets/fs122701e.htm). L'antraquinone présente une toxicité aiguë faible par voie respiratoire, orale et dermique : la CL₅₀ par inhalation chez le rat est > 2,11 mg/L, la DL₅₀ par voie orale chez le rat est > 5 000 mg/kg et la DL₅₀ par voie dermique chez le lapin est > 5 000 mg/kg. Une étude de toxicité par voie orale sur 14 semaines chez des rats et des souris exposés à des doses entre 135 et 5300 mg/kg/j, a montré des effets sur le foie, les reins, le sang, la rate, la vessie et la thyroïde (NTP, 1999a). Par ailleurs, une augmentation du poids des testicules chez les rats mâles et une augmentation du cycle œstral chez les rats femelles ont été observés pour des doses supérieures à 1000 mg/kg/j (NTP, 1999a).

Les effets mutagènes de l'antraquinone sont également bien documentés. De nombreux tests de mutagénèse, réalisés sur systèmes procaryotes (bactéries) ou eucaryotes (tests in vivo et in vitro sur mammifères), ont montré que l'antraquinone n'était pas génotoxique (Source : www.epa.gov/oppbppd1/biopesticides/factsheets/fs122701e.htm) (Brown et Brown, 1976 ; Durant *et al.*, 1996 ; Gibson *et al.*, 1978 ; Kerckaert *et al.*, 1996 ; Sakai *et al.*, 1985 ; Salamone *et al.*, 1979 ; Tikkanen *et al.*, 1983). Des résultats sensiblement différents ont été observés dans quelques études. Une activité génotoxique directe a été mise en évidence dans deux tests d'Ames mais l'antraquinone utilisée n'était pure qu'à 97% (Lieberman *et al.*, 1982 ; Zeiger *et al.*, 1988). L'antraquinone s'est révélée être également mutagène pour les souches de *S. typhimurium* TA98 et TA100, avec ou sans activation métabolique (NTP, 1999a). Une augmentation significative de la fréquence des micronoyaux a été observée dans les érythrocytes normochromatiques de souris mâles et femelles exposés à l'antraquinone dans la nourriture durant 14 jours (NTP, 1999a). Ces résultats ont été remis récemment en cause car l'antraquinone utilisée contenait du 9-nitroanthracène, composé mutagène (Butterworth *et al.*, 2001).

Une étude de cancérogenèse par voie orale sur 2 ans a été menée chez des rats et des souris exposés à des doses moyennes d'antraquinone comprises entre 20 et 825 mg/kg/j (NTP, 1999a). Une augmentation légère de l'incidence de tumeurs au niveau des reins et de la vessie a été observée chez les rats, tandis que chez les souris, une forte augmentation de l'incidence des tumeurs hépatique a été notée.

En raison de la présence d'impuretés dans l'antraquinone utilisée au cours de cette étude, et notamment de 9-nitroanthracène, les résultats sont soumis à caution (Butterworth *et al.*, 2001). Une étude antérieure sur 18 mois n'avait pas mis en évidence d'effets cancérigènes de l'antraquinone (non contaminée) sur la souris (Innes *et al.*, 1969). Compte-tenu de l'absence de propriétés mutagènes de l'antraquinone, cette dernière ne serait pas un cancérigène génotoxique. A l'heure actuelle, aucune conclusion ne peut donc être portée sur le potentiel cancérigène de la 9,10-antraquinone.

De nombreux dérivés de l'antraquinone ont des applications industrielles (colorants utilisés dans l'alimentation, le textile, l'industrie pharmaceutique et en cosmétologie) et médicales (laxatifs, anti-infectieux et anticancéreux) (Sendelbach, 1989).

Dans la famille des 1,8-dihydroxyantraquinones (substances naturelles végétales à propriétés laxatives), le danthron a des propriétés cancérigènes chez le rongeur (il est classé 2B par l'IARC) (Mueller et Stopper, 1999), alors que l'emodin ne semble pas induire de tumeurs chez le rat et la souris (NTP, 1999b).

Parmi les antraquinones colorées, qui sont pour la plupart nitrées, six substances se sont révélées être mutagènes sans activation métabolique par le test du lymphome de souris : 1-amino-2-méthyl-antraquinone, 2-aminoantraquinone, Disperse Blue 3, Disperse Blue 7, Disperse Red 11 et Reactive Blue 19. Le Vat Yellow 4 n'était mutagène qu'avec activation métabolique (Harrington-Brock *et al.*, 1991). Des résultats antérieurs avaient par ailleurs montrés que la 1-amino-2-méthylantraquinone (Disperse Orange 11), la 2-aminoantraquinone, la 1-nitro-2-méthylantraquinone (Violet Cibacet 2R) et la 1, 4, 5, 8-tétraaminoantraquinone (Disperse blue 1) étaient mutagènes par le test d'Ames et cancérigènes (Harrington-Brock *et al.*, 1991). Trois dérivés nitrés de l'antraquinone ont par ailleurs été évalués par l'IARC pour leurs propriétés cancérigènes (IARC, 1982). La 2-aminoantraquinone (grade technique, faible pureté) a été testée par voie orale sur le rat et la souris. Des carcinomes hépatocellulaires ont été observés chez les souris des deux sexes et les rats mâles. Aucune donnée épidémiologique n'est disponible chez l'homme. En raison de l'incertitude sur la qualité du produit testé et en l'absence de données chez l'homme, la 2-aminoantraquinone a été classée dans le groupe 3 par l'IARC (l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme). La 1-amino-2-méthylantraquinone (grade technique, pure à 68% maximum), a été testée chez le rat et la souris par voie orale. Cette substance a augmenté l'incidence des carcinomes hépatocellulaires chez les rats des deux sexes et des adénomes et adénocarcinomes rénaux chez les rats mâles. L'expérimentation chez la souris s'est révélée inadéquate pour l'évaluation du potentiel cancérigène. En raison de l'incertitude sur la qualité du produit testé et l'absence de données épidémiologiques chez l'homme, la 1-amino-2-méthylantraquinone a été classée dans le groupe 3 par l'IARC (l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme). La 2-méthyl-1-nitroantraquinone (de pureté incertaine) a été testée chez le rat et la souris par voie orale. Cette substance s'est révélée cancérigène pour les souris, induisant des hémangiosarcomes chez les mâles et les femelles et pour les rats, produisant des carcinomes hépatocellulaires chez les mâles et des fibromes sous-cutanés chez les mâles et les femelles. Aucune donnée n'est disponible chez l'homme. La 2-méthyl-1-nitroantraquinone (de pureté inconnue) a d'abord été classée dans le groupe 3 par l'IARC (l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme), puis une réévaluation en 1987 a conduit à sa classification en 2B (l'agent pourrait être cancérigène pour l'homme) (IARC, 1987).

6.3.5 Toxicité des dérivés polaires du phénanthrène

Comme pour l'anthracène, de nombreux dérivés de type cétone, carboxaldéhyde, anhydride acide, hydroxy et quinones du phénanthrène ont été décelés dans la fraction modérément polaire de la phase particulaire d'un échappement diesel (Schuetzle, 1983). Très peu de données toxicologiques sont disponibles sur ces dérivés.

Dérivés de type aldéhyde

Le phénanthrène-9-carboxaldéhyde est légèrement mutagène par le test d'Ames après activation enzymatique (Barfknecht *et al.*, cité par Yu et Hites, 1981).

Dérivés de type quinone

La phénanthrène-1,2-dione et la phénanthrène-9,10-dione se sont révélées être des mutagènes directs par le test d'Ames (Flowers-Geary *et al.*, 1996). Dans une autre étude, la phénanthrène-quinone n'est pas apparue mutagène par le test d'Ames, de même que la phénanthrène-quinone-2-acide sulfonique et la 4-nitrophénanthrène-quinone (Vasilieva *et al.*, 1990). En revanche, la 2-nitrophénanthrène-quinone et surtout la 2, 7-dinitrophénanthrène-quinone et la 2, 4, 7-trinitrophénanthrène-quinone ont présenté un potentiel mutagène important (Vasilieva *et al.*, 1990).

6.3.6 Toxicité des dérivés polaires du fluorène

Dérivés de type cétone

La 9-fluorénone, qui est un dérivé cétonique du fluorène souvent détecté sur les particules, ne semble pas présenter de potentiel mutagène. Par le test d'Ames, les résultats obtenus sur les différentes souches de *S. typhimurium* en présence ou non d'activateur métabolique, montrent que la 9-fluorénone n'est pas mutagène (Vasilieva *et al.*, 1990). Par ailleurs, la 9-fluorénone, avec ou sans activation métabolique, n'apparaît pas mutagène par le test du lymphome de souris (source:toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~AAAtfaO 9 d:1:BASIC).

Des dérivés de la 9-fluorénone, tels que la 7-Cl-9-fluorénone, la 9-fluorénone-4-acide carboxylique ou encore la 5-nitro-9-fluorénone-4-acide carboxylique n'apparaissent également pas mutagènes par le test d'Ames et le SOS Chromotest (Vasilieva *et al.*, 1990). La 7-nitro-9-fluorénone-4-acide carboxylique est légèrement mutagène dans ces deux tests et la 2,7-dinitro-9-fluorénone-4-carboxamide est très mutagène (Vasilieva *et al.*, 1990). Il a été montré que la 2-nitro-9-fluorénone, isolée d'un extrait particulaire de véhicule diesel, avait une activité mutagène directe par le test d'Ames, cinq à dix fois moins importante que le 1-nitropyrene, utilisé comme standard (Bechtold *et al.*, 1986). La 2,4,7-trinitro-9-fluorénone apparaît très mutagène pour les systèmes procaryotes (sans métabolisation nécessaire) et eucaryotes (Sorenson *et al.*, 1983). Cette substance induit également des aberrations chromosomiques *in vitro* chez l'homme, au niveau des lymphocytes du sang périphérique (Tucker et Ong, 1984).

Autres dérivés

D'autres composés nitrés, tels que le 2-acétylamino-fluorène sont cancérigènes chez l'animal. Par voie orale, ce composé augmente l'incidence des carcinomes de la vessie chez le rat et du foie et de la vessie chez la souris. Ce composé est classé en B2 (cancérigène probable chez l'homme) par l'EPA (source : www.epa.gov). La N-hydroxy-2-acétylamino-fluorène est également cancérigène et mutagène (source : ntp-server.niehs.nih.gov).

6.3.7 Toxicité des dérivés polaires des HAP à 4 ou 5 cycles

Des données très ponctuelles, notamment de génotoxicité, sont disponibles sur des époxydes, des dihydrodiols... des HAP (chrysène, benz(a)anthracène, benzo(j)fluoranthène...). En raison du nombre élevé de ces composés, les résultats ci-dessous ne prétendent pas à être exhaustifs mais fournissent un aperçu du type de données trouvées dans la littérature.

Dérivés de type aldéhyde ou cétone

L'activité mutagène de différents aldéhydes a été testée *via* le test d'Ames (Barfknecht *et al.*, cité par Yu et Hites, 1981). Le pyrène-1-carboxaldéhyde était légèrement mutagène après activation enzymatique.

Une autre étude a évalué le potentiel mutagène de 20 composés aromatiques polycycliques environnementaux, dont des dérivés oxygénés et nitrés (Moeller *et al.*, 1987). Le test d'Ames, réalisé sur les souches TA98 et TA100 en présence ou non d'activateur métabolique, a révélé que les dérivés oxygénés de type cétone ou aldéhyde testés (pyrène carboxaldéhyde, 3-biphénylcarboxaldéhyde, anthracène-9-carboxaldéhyde, 11H-benzo (a) ou (b) fluoren-11-one, 7H-benzo (c) fluoren-7-one, 13H-dibenzo (a,i) fluoren-13-one, 7H-dibenzo (c,g) fluoren-7-one, 6H-benzo (cd) pyren-6-one, 7H-benz (de) anthracen-7-one, 7H-dibenz (de,j) anthracen-7-one, 9(10H)-anthracénone, 9-nitroanthrone, 9, 10-dinitroanthracène) présentaient une activité mutagène faible ou nulle. Les composés les plus mutagènes étaient le mélange d'isomères du nitro-1-hydroxypyrene et le 5-nitroacénaphène (Moeller *et al.*, 1987). Dans la plupart des cas (sauf pour le mélange d'isomères), l'activation métabolique augmentait l'activité mutagène.

La 7H-Benz(de)anthracène-7-one (benzanthrone), qui est un intermédiaire pour la fabrication de divers colorants, est un irritant cutané et oculaire. Des lésions cutanées, des gastrites, des effets sur le foie et une altération des performances sexuelles ont été notés chez des travailleurs en contact avec ce produit (Joshi *et al.*, 1986). Chez le cobaye, une exposition par voie orale à la benzanthrone à la dose de 50 mg/kg/j durant 30 jours, a induit des effets au niveau hépatique, rénal, testiculaire et de la vessie, accompagnés par une déplétion en vitamine C dans le foie, les surrénales et le sang. L'ajout de vitamine C dans l'alimentation (50 mg/kg/j) a atténué la toxicité de la benzanthrone (Das *et al.*, 1994). Ce composé est mutagène par le test d'Ames, dès 200 µg/plaque. Aucune donnée n'est disponible sur sa cancérogénicité et sa tératogénicité (source : ntp-server.niehs.nih.gov).

Récemment, un dérivé nitré de la benzanthrone, la 3-nitrobenzanthrone, a été isolé au niveau de particules diesel et urbaines (Enya *et al.*, 1997).

Ce composé présente une activité mutagène très importante sur bactéries (test d'Ames) (TA98 : 208 000 révertants/mmol) Ce potentiel génotoxique est comparable à celui du 1,8-dinitropyrene (TA98 : 257 000 révertants/mmol), qui est à l'heure actuelle le mutagène direct le plus actif décrit dans la littérature (Enya *et al.*, 1997). En comparaison, la 11-nitrobenzanthrone a une activité mutagène quasi-nulle (TA 98 : 6 révertants/mmol), la 3,11-dinitrobenzanthrone a une activité relativement faible (T98 : 3 000 révertants/mmol), tandis que la 9-nitrobenzanthrone et la 3,9-dinitrobenzanthrone ont des activités mutagènes moyennes (TA 98 : respectivement 84 000 et 46 000 révertants/mmol) (Enya *et al.*, 1997).

La 3-nitrobenzanthrone est également capable d'induire des micronoyaux dans les réticulocytes murins du sang périphérique après injection péritonéale, suggérant une action génotoxique potentielle chez les mammifères (Enya *et al.*, 1997). Des adduits spécifiques de ce composé sur l'ADN ont été décrits *in vitro* (Bieler *et al.*, 1999) et *in vivo* chez le rat par voie orale (Arlt *et al.*, 2001). La 3-nitrobenzanthrone serait non seulement formée durant la combustion du diesel mais également par réaction dans l'atmosphère entre la benzanthrone et les oxydes d'azote. Au laboratoire en effet, il a été montré que la benzanthrone donnait facilement la 3-nitrobenzanthrone en atmosphère artificielle contenant 10 ppm de NO₂ et 5 ppm d'O₃ (Enya *et al.*, 1997).

Dérivés de type quinone

Concernant les dérivés de type quinone à 4 ou 5 cycles aromatiques, une étude a montré que la 5-méthylchrysène-1,2-dione, la 7-méthylbenz(a)anthracène-3,4-dione, la 12-méthylbenz(a)anthracène-3,4-dione et la benzo(a)pyrene-7,8-dione étaient des mutagènes directs par le test d'Ames (Flowers-Geary *et al.*, 1996).

6.3.8 Conclusion

La recherche bibliographique présentée ici, bien que non exhaustive, montre qu'encore trop peu de données toxicologiques sont disponibles sur les dérivés polaires, notamment oxygénés des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les composés les mieux étudiés restent ceux qui ont des applications particulières dans le domaine industriel ou médical.

Les données de mutagenèse sont les plus documentées mais sont souvent restreintes à des tests effectués sur systèmes procaryotes (par exemple le test d'Ames), ce qui pose la question de leur pertinence pour des organismes plus complexes, notamment les mammifères.

De façon générale, on peut noter que les dérivés strictement oxygénés des HAP ne semblent pas présenter de potentiel mutagène fort. Par contre, la présence de groupements nitro augmente les propriétés génotoxiques de ces substances. Ceci s'explique par l'augmentation du caractère électrophile de la molécule, favorisant la réactivité envers les groupes nucléophiles de l'ADN et sa susceptibilité accrue au phénomène de réduction et d'estérification (Vasilieva *et al.*, 1990).

En raison de l'évolution constante des technologies (carburants, moteurs, filtres) mais également des techniques de détection, l'effort d'identification des composés présents au niveau des échappements diesel, et notamment des particules, doit se poursuivre et devrait être plus systématiquement associé à l'évaluation du potentiel toxique des fractions ou des composés isolés. Trop souvent en effet, les données toxicologiques sont issues de composés synthétisés *de novo*, qui ne sont pas forcément représentatifs des émissions réelles des véhicules.

La liste des références se trouve en annexe 8.

7. LISTE DES ABREVIATIONS

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

AC : Acénaphthène

ACE : Acénaphtylène

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

AFNOR : Association Française de Normalisation

ANT : Anthracène

AREQUA : Association régionale pour la mesure de la qualité de l’air en Poitou-Charentes

B(a)A : Benzo(a)anthracène

B(a)P : Benzo(a)pyrène

B(b)F : Benzo(b)fluoranthène

B(e)P : Benzo(e)pyrène

B(ghi)P : Benzo(g,h,i)perylène

B(k)F : Benzo(k)fluoranthène

CHR : Chrysène

COR : Coronène

DB(ah)A : Dibenzo (a,h)anthracène

EPA : Environmental Protection Agency

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme

FL : Fluoranthène

FLN : Fluorène

FLUO : détecteur fluorescence

CG/GC : Chromatographie en phase gazeuse

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

HVS : High Volume Sampler (préleveur grand volume)

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer

INERIS : Institut National de l’Environnement Industriel et des Risques

IP : Indeno(1,2,3-cd)pyrène

ISO : the International Organization for Standarization

JRC : Joint Research Centre. European Commission

LHVP : Laboratoire d’Hygiène de la Ville de Paris

LVS : Low Volume Sampler (préleveur bas volume)

MS/SM : spectrométrie de masse

NAP : Naphtalène

NIST : National Institute of Standards and technology

PE : Perylène

PHE : Phénanthrène

PUF : Mousses en Polyuréthane

PY : Pyrène

UV : Ultra Violet

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb pages
1	Rapport ADEME/INERIS . Recommandations aux AASQA participants à la phase pilote HAP	9
2	Transparents présentés le 20 Mars à l'ADEME	5
3	Résultats de la campagne d'inter comparaison	15
4	Transparents présentés le 30 novembre à Montpellier	6
5	Information about B(a)P in ambient air from France	13
6	Compte rendus des réunions du groupe CEN TC/WG 21	11
7	Chromatogramme des HAP et HAP oxygénés	1
8	Bibliographie du chapitre 6.3. toxicité des HAP oxygénés	3

