

ANNEXE 1

(2 pages)

Résultats obtenus pour tous les HAP (filtre + mousses) dans la campagne ATMO Champagne
Ardenne

	24/09/2003	25/09/2003	26/09/2003	27/09/2003	28/09/2003	29/09/2003	30/09/2003	moyenne
NAP	0,17	0,07	0,09	0,07	0,11	0,20	0,39	0,16
ACE	0,14	0,96	0,32	0,24	0,45	0,87	0,67	0,52
AC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FLN	1,58	2,57	3,51	1,62	1,54	4,02	1,39	2,32
PHE	9,86	13,63	15,59	8,91	5,77	13,87	12,82	11,49
ANT	0,60	1,07	0,91	0,18	0,34	1,67	0,50	0,75
FL	3,77	3,97	4,02	2,20	1,46	2,87	4,08	3,20
PY	2,64	4,05	3,55	1,54	1,29	3,34	4,50	2,99
B(a)A	0,19	0,45	0,47	0,10	0,29	0,34	0,14	0,28
CHR	0,27	0,71	0,67	0,21	0,39	0,34	0,27	0,41
B(e)P	0,40	1,04	1,09	0,24	1,04	0,33	0,21	0,62
B(b)F	0,34	0,87	0,97	0,25	0,95	0,22	0,16	0,54
B(k)F	0,11	0,35	0,32	0,09	0,31	0,08	0,06	0,19
B(a)P	0,19	0,57	0,64	0,09	0,62	0,19	0,12	0,35
DB(ah)A	0,03	0,07	0,05	0,02	0,04	0,01	0,00	0,03
B(ghi)P	0,33	1,17	0,89	0,26	0,86	0,39	0,22	0,59
IP	0,23	0,82	0,75	0,20	0,72	0,23	0,15	0,44
COR	0,14	0,62	0,40	0,11	0,37	0,20	0,10	0,27
NAPal		0,26		0,28	0,29		0,24	0,27
FLNone	1,63	2,77	3,95	2,57	1,82	2,98	2,84	2,65
ANTqnone	0,73	0,86	1,17	1,16	1,12	0,83	1,19	1,01
PHEcaral	0,05	0,19	0,20	0,08	0,17		0,05	0,12

Résultats des HAP et HAP oxygénés sur le site du collège (ng/m³)

	24/09/2003	25/09/2003	26/09/2003	27/09/2003	28/09/2003	29/09/2003	30/09/2003	moyenne
NAP	0,35	0,68	0,21	0,10	0,47	0,78	0,75	0,48
ACE	0,51	1,58	0,83	0,49	0,97	3,18	1,25	1,26
AC	1,29	2,72	1,18	0,50	0,73	2,11	0,79	1,33
FLN	6,41	19,82	6,13	7,82	6,83	14,12	7,06	9,74
PHE	9,89	32,58	21,24	20,99	10,61	19,06	23,61	19,71
ANT	0,61	1,54	1,77	0,44	0,53	1,77	1,22	1,13
FL	2,43	6,46	4,51	4,01	2,08	3,25	5,55	4,04
PY	2,85	4,42	1,06	2,33	1,33	2,95	4,34	2,75
B(a)A	0,29	0,45	0,37	0,16	0,12	0,05	0,45	0,27
CHR	0,32	0,63	0,55	0,27	0,15	0,05	0,57	0,36
B(e)P	0,44	0,84	0,79	0,27	0,14	0,10	1,28	0,55
B(b)F	0,39	0,69	0,70	0,27	0,13	0,13	1,02	0,47
B(k)F	0,14	0,23	0,22	0,11	0,05	0,04	0,36	0,16
B(a)P	0,17	0,41	0,37	0,15	0,07	0,03	0,63	0,26
DB(ah)A	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,00	0,04	0,02
B(ghi)P	0,26	0,82	0,61	0,32	0,18	0,13	1,26	0,51
IP	0,22	0,55	0,53	0,19	0,11	0,10	0,94	0,38
COR	0,09	0,39	0,26	0,15	0,08	0,05	0,60	0,23
NAPal	0,00	0,44	0,29	0,17	0,17	0,00	0,38	0,21
FLNone	2,02	6,65	4,78	5,18	2,47	4,99	4,99	4,44
ANTqnone	0,80	2,22	1,24	1,19	0,62	0,32	1,77	1,17
PHEcaral	0,10	0,17	0,27	0,18	0,08	0,00	0,09	0,13

Résultats des HAP et HAP oxygénés sur le site chez le particulier (ng/m³)

ANNEXE 2

(5 pages)

Compte rendu de la journée utilisateurs ASE du 21 octobre 2003 à l'INERIS
INERIS-DRC-03-45568-AIRE n°745/Ele

COMPTE RENDU

Journée utilisateurs ASE

Date et lieu : Mardi 21 octobre 2003 à l'INERIS à Verneuil-en-Halatte (60)
Objet : Discussion sur l'utilisation de l'ASE pour l'extraction des filtres et des mousses en polyuréthane pour les HAP et démonstration pratique pour le conditionnement et extraction des mousses.
Rédacteur : Eva LEOZ-GARZIANDIA (INERIS)

Présents :

ATMO Picardie
Laboratoire de Rouen
LHVP

DIONEX

INERIS

Julie GUYOT
Jean REBER
Sandrine CARRAT
Cécile PIGNON
Jacques HUAU
Arnaud LECLERCQ
Marie Pierre STRUB
Eva LEOZ-GARZIANDIA
Nadine GUILLAUMET
Sébastien FABLE

Excusés :

Laboratoire Frank Duncombe

Marianne DUCHER
Christelle RIDEAU

Une réunion concernant l'utilisation de la technique ASE (Accelerated solvent extraction) pour l'extraction des filtres et mousses en polyuréthane a eu lieu à l'INERIS le 21 octobre 2003. Cette réunion dont l'ordre du jour est fourni en annexe 1, a été organisée suite aux nombreux appels des laboratoires participants au programme pilote HAP, concernant ce sujet. Il a donc été décidé, avec la participation de DIONEX, d'organiser une journée d'échange entre les utilisateurs et le fournisseur. Cette journée a également été proposée aux laboratoires ne faisant pas partie du programme pilote mais participant à la campagne d'inter comparaison du mois de novembre 2003.

1. Présentation de l'INERIS et du LCSQA

Une brève présentation de l'organisation de l'INERIS et plus concrètement de la Direction des Risques Chroniques (DRC) a été faite. Ensuite les deux unités de la DRC concernées par cette réunion ont également été présentées : l'unité qualité de l'air (AIRE) et l'unité Chimie Analytique Environnemental (CHEN).

La présentation du laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a permis l'introduction du programme pilote HAP pour enfin rappeler les contexte ainsi que les objectifs de cette journée.

2. Présentation de la technique ASE par DIONEX

M. Huau de la Société DIONEX a fait une présentation sur la technique ASE. Compte tenu du fait que tous les présents utilisaient déjà cette technique la présentation a été brève et générale avec à la fin des exemples d'application autres que l'extraction des HAP.

M. Huau a rappelé que l'ASE consiste à extraire à haute température et sous pression différents composés de différentes matrices. Il a montré l'effet de la température dans le rendement d'extraction des HAP : plus la température est élevée plus le rendement est important et la déviation standard diminue.

Il a aussi montré les paramètres sur lesquels il faut jouer pour optimiser le rendement d'extraction : température, solvant, temps d'extraction... (la pression ne semble pas avoir d'effet pour l'extraction des différents composés.).

DIONEX a aussi développé une méthodologie à suivre pour la détermination des paramètres les plus appropriés pour l'application désirée.

3. Discussion

Pour les raisons évoquées plus haut, les questions posés ont été très ciblées et d'ordre très pratique :

- **Faut-il conditionner le papier « kinmwipe » avant l'extraction des mousses ?**

Tous les laboratoires utilisent le papier « kinmwipe » pour l'extraction des mousses en polyuréthane.

Le LHVP a effectué un test avec des papiers conditionnés et non conditionnés. Il n'ont pas constaté de différence, ils ont donc décidé d'extraire les mousses sans conditionnement préalable du papier.

Les autres laboratoires, mise à part l'INERIS, ne conditionnent pas le papier.

- **Existe-il un fournisseur des mousses en polyuréthane qui prenne en compte la traçabilité ?**

Aucun des fournisseurs normalement utilisés par les présents propose une traçabilité pour les lots des mousses.

Le LHVP ainsi qu'ATMO Picardie notent la date de livraison de chaque lot pour les identifier.

- **Combien de mousses sont conditionnées à la fois et comment ?**

Chaque laboratoire a une méthode différente de conditionnement mais les valeurs des blanc ne présentent pas des concentrations importantes en HAP (le laboratoire de Rouen fait systématiquement un blanc de chaque mousse).

Plusieurs mousses (3 ou 4 selon la taille) peuvent être conditionnées dans les cellules de 100 ml.

Le LHVP conditionne ses mousses avec un mélange acétone:hexane (50:50) parce qu'il avait constaté l'effritement des mousses avec l'utilisation du dichlorométhane.

Les autres laboratoire conditionnent les mousses avec du dichlorométhane.

L'INERIS conseille de bien les laisser refroidir avant de les retirer de la cellule pour éviter l'effritement.

- **Comment sont conservées les mousse et est-ce qu'elles ont réutilisées ?**

Il faut stocker les mousses dans un dessiccateur à l'abri de la lumière parce que dans l'air ambiant elles peuvent jaunir.

Les laboratoires conservent les mousses environ jusqu'à 15 jours après conditionnement.

Aucun laboratoire réutilise les mousses : l'analyse de contrôle coûterait trop cher.

- **Est-ce que des problèmes avec les vannes statiques ont été rencontrés ?**

Plusieurs laboratoires (pas la totalité) ont rencontré des problèmes de bouchage des vannes statiques. Elles ont été changées plusieurs fois. Parfois l'origine du bouchage n'est pas très nette.

Une solution est de mettre un filtre en cellulose au fond de chaque cellule pour éviter la contamination des vannes avec des particules provenant des supports extraits, et de faire des rinçages au solvant (acétone ou dichlorométhane) environ toutes les 15 extractions avec une cellule remplie des billes de verre.

Il faut faire attention lors de l'utilisation du filtre en cellulose car un mauvais positionnement du filtre peu donner lieu à des fuites.

Par exemple, l'INERIS démonte les vannes et les nettoie au bac à ultrasons dans du dichlorométhane, et, quand ceci est inefficace, les change de ses propres moyens.

Une autre réponse au problème peut être la pression de l'air ou de l'azote nécessaire aux vannes. Une pression trop faible et non constante (réseaux d'air comprimé) peu entraîner des problèmes. Une pression de 10 bars serait l'idéal. L'utilisation des bouteilles d'azote ainsi que des manomètres pouvant mesurer 10 bars est fortement recommandée par DIONEX.

Le problème peut aussi être lié à une utilisation sporadique de l'appareil.

- **Problèmes liés au détecteur optique de niveau des bouteilles**

Des problèmes liés à ce capteur ont été constatés par plusieurs laboratoires (erreur et arrêt de l'extraction). Il a été constaté que le soleil rasant ainsi que certains types d'éclairage des laboratoires par exemple perturbait le capteur.

- **Problème avec le passeur.**

Il a été constaté que si le passeur est mal positionné (légèrement décalé), ceci peut entraîner des problèmes lors de l'injection du solvant dans la cellule, avec comme conséquence l'injection du solvant à l'extérieur de la cellule à cause d'une aiguille désaxée par rapport au septum. Ce dysfonctionnement peut aussi entraîner la torsion de l'aiguille.

DIONEX affirme que toutes les étapes de l'extraction sont temporisées et que l'appareil s'arrêterait automatiquement en présence d'un problème de ce type.

Il faut bien s'assurer que le passeur est bien positionné.

4. Démonstration

La journée s'est achevée par une visite des laboratoires d'analyse de l'INERIS, et par une démonstration pratique d'extraction réalisée par le personnel de l'INERIS.

5. Conclusion

Tous les participants se sont déclarés satisfaits de la journée.

Nous étudierons la possibilité d'organiser d'autres journées de ce type, sur le même ou sur d'autres sujets qui pourraient intéresser les laboratoires ainsi que les AASQA.

ANNEXE 1

Ordre du jour

Objet : journée ASE

Mardi 21 octobre – salle Jasmin

- 10:00 Ouverture : présentation de l'INERIS et du LCSQA (INERIS)
- 10:30 Tour de table
- 10:40 Présentation ASE (DIONEX)
- 11:20 Discussion
- 12:30 Déjeuner
- 14:00 Démonstration pratique (INERIS)
conditionnement et extraction des mousses en polyuréthane
- 16:00 Bilan et clôture de la journée (DIONEX et INERIS)

ANNEXE 3

(15 pages)

Documents envoyés par l'INERIS pour la campagne d'inter comparaison HAP

Document descriptif DI-0624AA (5 pages)

Formulaire d'inscription IM-1172AA (1 page)

Formulaire de consignes DI-0719AA (5 pages)

Accusé de réception IM-1184AA (1 Page)

Accusé de réception et demande de correction de saisies IM 0222AE (1 page)

Fiche d'identification (1 page)

Formulaire de résultats IM-1176AA (1 page)

ANNEXE 4

(7 pages)

Comptes rendus des réunions du groupe CEN TC/WG 21

Ambient air – Measurement method for B(a)P

INERIS-DRC-03-45562-AIRE n°915/Ele

INERIS-DRC-03-45562-AIRE n°916/Ele

INERIS-DRC-03-45562-AIRE n°917/Ele

**RELEVÉ DE DECISIONS
CEN/TC 264 "QUALITE DE L'AIR"**

Groupe de travail	21	Titre	HAP
--------------------------	----	--------------	-----

Réunion du 13 janvier à ISPRA

PROGRAMME DE TRAVAIL

THÈME	Documents de référence	Date
Measurement method for PAH (B(a)P)		Septembre 2002

Secrétariat	NOM : Karl Heinz EICKEL	Société : VDI Düsseldorf
	ADRESSE : Kommission Reinhaltung der Luft, (KRdL) im VDI und DIN, Normenausschuss, postfach 10 11 39, D-40002 DUSSELDORF	
E-mail	eickel@vdi.de	

Animateur	NOM : Reinhard. NIESSNER	Société : TU Munich
	ADRESSE : TU Munich, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Marchioninstr. 17, 81377 MUNICH	
E-mail	r.niessner@ws.chemie.tu-muenchen.de	

PARTICIPATION

Rapporteur français	LEOZ-GARZIANDIA Eva	INERIS
Participants	BOMBOI-MINGARRO Teresa	Instituto de salud Carlos III
	BROWN Richard J.C.	NPL
	CREUTZNACHER Harald	UMEG
	GARCIA DOS SANTOS Saul	Instituto de Salud Carlos III
	HAFKENSCHIED Theo	NMI
	HOUTZAGER Marc	TNO
	PEREZ-BALLESTA Pascual	JRC
	SAUNDERS Kevin	NPL

PROCHAINES REUNIONS

DATE	LIEU
10 et 11 avril	TEDDINGTON (UK)

FAITS MARQUANTS/DECISIONS

Je n'ai pas pu me rendre à la réunion à cause des problèmes liés aux tempêtes de neige dans les aéroports de Paris et Milan.

Au cours de la réunion les résolutions suivantes ont été prises :

Résolution 1.

Le groupe 21 a décidé de modifier l'agenda de la réunion pour pouvoir discuter sur le calcul des incertitudes

Résolution 2.

Le groupe 21 décide d'ignorer les effets de l'ozone et les oxydes d'azote pendant la durée des prélèvements

Résolution 3.

Le groupe 21 informera la commission de cette décision

Résolution 4.

Le groupe 21 admet que les pertes de B(a)P après prélèvement sont négligeables si une bonne procédure de stockage et transport sont appliquées.

Résolution 5.

Le groupe 21 accepte que le Dr. Hafkenschieid rédige un calcul d'incertitude pour le prélèvement et analyse du B(a)P.

Résolution 6.

La procédure suivante est retenue pour la campagne de terrain :

- Sur chaque site 2 appareils PM10 ANDERSEN seront placés en parallèle
- Les filtres seront en fibre de quartz
- 20 jours consécutifs de prélèvement seront effectués
- 8 morceaux des deux filtres prélevés (4 morceaux de chaque filtre) seront analysés par jour, comme suit :
 - le laboratoire d'accueil analysera deux morceaux du filtre 1 et un morceau du filtre 2
 - les autres laboratoires analyseront un morceau de filtre par jour
- Lors du déroulement d'une des campagnes, deux digitels DA-80 seront placés en parallèle avec les ANDERSEN, pour étudier la stabilité du prélèvement. Sur un des appareils les filtres seront récupérés toutes les 24 heures et sur l'autre les filtres seront récupérés à la fin de la période.

**RELEVÉ DE DECISIONS
CEN/TC 264 "QUALITE DE L'AIR"**

Groupe de travail	21	Titre	HAP
--------------------------	----	--------------	-----

Réunion du 10 et 11 avril 2003 à TEDDINGTON

PROGRAMME DE TRAVAIL

THÈME	Documents de référence	Date
Measurement method for PAH (B(a)P)		Septembre 2002

Secrétariat	NOM : Heinz BOLLMACHER	Société :
	ADRESSE :	
E-mail		

Animateur	NOM : Dieter GLADTKE	Société : NRW
	ADRESSE : Landesumweltamt NRW Wallneyer str. 6 45133 Essen	
E-mail	Dieter.gladtke@lua.nrw.de	

PARTICIPATION

Rapporteur français		
	LEOZ-GARZIANDIA Eva	INERIS
Participants	BOMBOI-MINGARRO Teresa	Instituto de salud Carlos III
	BROWN Richard J.C.	NPL
	COLEMAN Peter	AEA Technology
	CREUTZNACHER Harald	UMEG
	GARCIA DOS SANTOS Saul	Instituto de salud Carlos III
	GANS Oliver	UBAVIE
	HAFKENSCHIED Theo	NMI
	HOUTZAGER Marc	TNO
	MENICHINI Edoardo	Instituto de sanita
	NIEBERGALL Knut	Leipzig
	SAUNDERS Kevin	NPL

PROCHAINES REUNIONS

DATE	LIEU
30 et 31 octobre	Berlin (Allemagne)

FAITS MARQUANTS/DECISIONS

Le compte rendu de la réunion de ISPRA a été présenté et accepté par le groupe.

Suite à la demande des Allemands qui avaient présenté des publications mettant en évidence une dégradation du B(a)P sur le filtre pendant la durée de prélèvement, une longue discussion s'est engagée à ce sujet :

- des questions ont été posées sur la pertinence de s'intéresser seulement à l'ozone et pas à d'autres composés tel que les oxydes d'azote,
- il a été également rappelé que la valeur cible préconisée par la directive fille, de 1 ng/m³ a été choisie sur la base des données qui ne prenaient pas en compte la possible dégradation du B(a)P
- il a aussi été dit que cette réaction du B(a)P peut avoir lieu dans l'atmosphère et que de ce fait la dégradation sur le filtre pourrait être négligeable
- que les problèmes de dégradation du B(a)P ont généralement lieu pendant l'été, où les plus fortes concentrations en O₃ sont observées, et que compte tenu des faibles concentrations du B(a)P durant cette période, les pertes seraient négligeables et ne joueraient un rôle très important dans le calcul de la moyenne annuelle
- que ce type d'étude relève de la recherche et non d'un groupe de normalisation...

Après longue réflexion et compte tenu des publications scientifiques, qui parfois peuvent être contradictoires, et de l'ampleur de la tâche, le groupe à l'unanimité a été décidé de ne pas prendre en compte dans ce cadre concret de normalisation, les éventuelles pertes de B(a)P par réaction avec O₃ et NO₂.

Dans la réunion il a été décidé d'adresser une note à la Commission européenne, avec cette décision.

Ensuite, la discussion s'est orientée vers la campagne d'inter comparaison terrain, le protocole rédigé a été discuté. Tous les laboratoires devront décrire leurs méthodes d'extraction et de purification correctement.

La version corrigée du protocole sera envoyée par mail pour avis.

Une procédure de calibrage pour les ANDERSEN sera rédigée par Saul Garcia dos Santos.

La campagne d'inter comparaison démarrera en juin 2003 avec Les Pays Bas et le Royaume Unis, puis en octobre l'Autriche et l'Espagne suivront pour finir en février 2004 avec la France et l'Allemagne.

Une distribution du budget global pour la campagne d'inter comparaison terrain a été proposée. Cet argent sera utilisé pour :

- pour le calibrage des appareils de prélèvement
- pour se procurer les appareils de prélèvement
- pour les analyses des filtres
- pour le transport des appareils d'un pays à l'autre
- pour le traitement des données

Au cours de la réunion les résolutions suivantes ont été prises :

Résolutions 1.

Les résolutions prises à Ispra concernant l'ozone ont été corrigées, et il a été rajouté que c'est la réactivité pendant le prélèvement qui ne serait pas prises en compte.

Résolution 2.

Le groupe devra informer la commission de cette décision.

Résolution 3.

Le groupe accepte la distribution du budget proposée durant la réunion

Résolution 4.

Le protocole pour la campagne de terrain est accepté et les révisions du document seront effectuées par e-mail.

**RELEVÉ DE DECISIONS
CEN/TC 264 "QUALITE DE L'AIR"**

Groupe de travail	21	Titre	HAP
--------------------------	----	--------------	-----

Réunion du 30 et 31 octobre 20063 à BERLIN

PROGRAMME DE TRAVAIL

THÈME	Documents de référence	Date
Measurement method for PAH (B(a)P)		Septembre 2002

Secrétariat	NOM :	Société :
E-mail		

Animateur	NOM : Dieter GLADTKE	Société : NRW
	ADRESSE : Landesumweltamt NRW Wallneyer str. 6 45133 Essen	
E-mail	Dieter.gladtke@lua.nrw.de	

PARTICIPATION

Rapporteur français	LEOZ-GARZIANDIA Eva	INERIS
Participants	BOMBOI-MINGARRO Teresa	Instituto de salud Carlos III
	BROWN Richard J.C.	NPL
	COLEMAN Peter	AEA Technology
	CREUTZNACHER Harald	UMEG
	GARCIA DOS SANTOS Saul	Instituto de salud Carlos III
	GANS Oliver	UBAVIE
	HAFKENSCHIED Theo	NMI
	HOUTZAGER Marc	TNO
	MENICHINI Edoardo	Instituto de sanita
	SAUNDERS Kevin	NPL

PROCHAINES REUNIONS

DATE	LIEU
10 et 11 mai	PARIS (France)

FAITS MARQUANTS/DECISIONS

Le compte rendu de la réunion de Teddington a été présenté et accepté par le groupe.

Dans cette réunion les décisions qui avaient été prises à Teddington concernant l'ozone, on été remises en question, suite à la demande de la commission européenne pour qu'on étudie la possible dégradation du B(a)P pendant le prélèvement.

Un nouveau protocole pour les campagnes de prélèvement sur le terrain a été de ce fait élaboré. Celui-ci inclus l'utilisation de l'appareil spéciation de R&P, puisque c'est le seul fournisseur qui commercialise un appareil qui propose un scrubber à ozone.

Le calcul budgétaire ont été revus (nombre d'analyses à effectuer revus à la hausse) et envoyés à la commission qui devra décider si elle accepte ce nouveau projet.

Si ce nouveau projet est accepté les campagnes terrain ne commenceront pas avant juillet 2004. Ce qui décalerait le planning de travail du groupe CEN WG 21.

Une discussion assez important a eu lieu suite à la présentation par quelques membres du groupe d'un projet d'élaboration des matériaux de référence pour les HAP. Selon leur version la commission leur aurait demandé de travailler sur ce sujet mais à condition d'avoir l'accord du groupe CEN 21.

Les autres membres du groupe n'ont pas beaucoup apprécié leur façon d'agir (papier présenté à la réunion même, pas envoyé au par avant). Il a été dit que par exemple, d'autres pays auraient bien voulu participer dans le projet...

Au retour en France nous avons fait part au LNE de l'existence de ce projet et nous lui avons fourni les informations nécessaires pour qu'ils puissent prendre contact avec les pays concernés.

Au cours de la réunion les résolutions suivantes ont été prises :

Résolution 1.

Un nouveau protocole pour les campagnes terrain sera présenté à la commission européenne prenant en compte la possible dégradation du B(a)P par l'ozone.

Résolution 2.

Le groupe 21 est d'accord sur le principe de produire des matériaux de référence certifiés pour les HAP dans les PM10 et ils travailleront dans l'élaboration du protocole de travail.