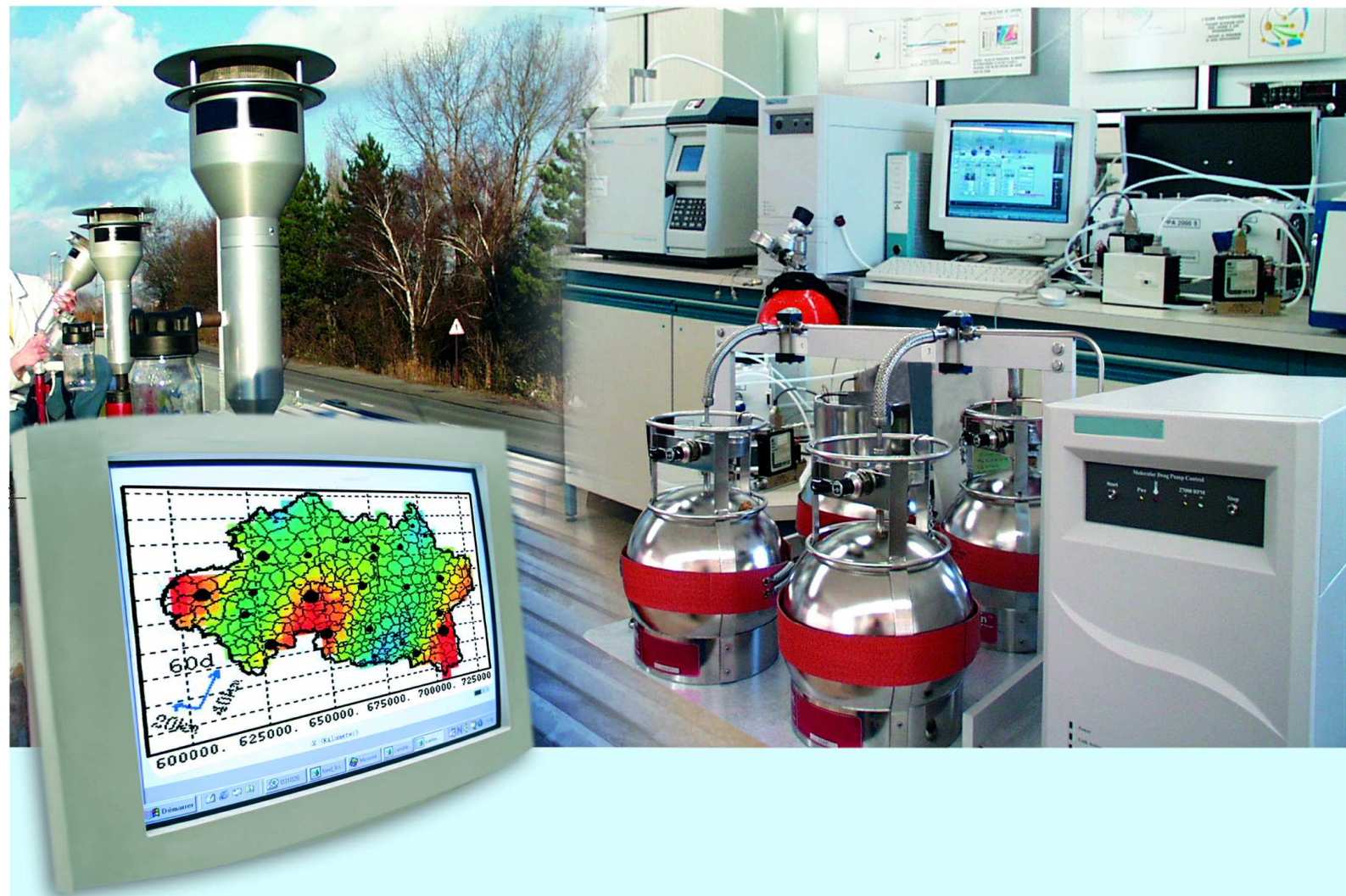




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Surveillance des HAP

(Rapport 2/2)

Etudes en vue de la surveillance des HAP

Novembre 2005 Version finale
Convention: 05000051

Eva LEOZ-GARZIANDIA





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

Surveillance des HAP

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

**Thème : Mesures des polluants visés par la IVème
directive fille**

Convention 05000051

**Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques
(DPPR)**

Novembre 2005 Version finale

**S. FABLE, N.GUILLAUMET, N. BOCQUET,
E. LEOZ-GARZIANDIA**

Ce document comporte 43 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	E. LEOZ-GARZIANDIA et N. BOCQUET	J. POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. ERRATUM	3
2. RESUMÉ	5
3. INTRODUCTION	7
4. ETUDE DES ARTEFACTS DE PRÉLÈVEMENT DUS À L'OZONE	9
4.1 Campagne de chamonix	9
4.1.1 Déroulement de la campagne.....	10
4.1.1.1 Appareils de prélèvement.....	11
4.1.2 Méthode analytique	12
4.1.2.1 Méthode analytique de l'INERIS.....	12
4.1.2.2 Méthode analytique du LCE	12
4.1.3 Résultats obtenus	13
4.1.3.1 HAP	13
4.1.3.2 HAP oxygénés.....	19
4.2 Campagne de Gennevilliers	20
4.2.1 Résultats obtenus	21
4.2.1.1 HAP	21
4.2.1.2 HAP oxygénés.....	22
4.3 Comparaison des resultats obtenus avec d'autres travaux réalisés par ailleurs.....	22
4.4 Conclusions provisoires	24
5. ETUDE SUR LES DÉPÔTS DES HAP	26
5.1 Campagnes de prélèvement juin/juillet 2005.....	26
5.1.1 Résultats obtenus	27
5.1.1.1 Stabilité des échantillons.....	28
5.1.1.2 Durée du prélèvement.....	29
5.1.2 Discussion des résultats	29
6. ETUDE SUR L'APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DES SOURCES ÉMETTRICES DES HAP	31
6.1 Retour d'expérience des études réalisées dans le cadre du LCSQA.....	31
6.1.1 Méthodes de prélèvement et d'analyse mises en place	32
6.1.1.1 Systèmes de prélèvement.....	32

6.1.1.2	Méthode analytique	33
6.1.2	Bilan des résultats obtenus.....	34
6.1.2.1	Fonderie d'aluminium	34
6.1.2.2	Usine de carbonisation de bois.....	34
6.1.2.3	Fonderie de fonte	36
6.1.2.4	Chaufferie au bois	36
6.1.2.5	Bilan sur la mesure des HAP oxygénés	37
6.1.3	Conclusion sur les études réalisées.....	39
6.2	Paramètres à prendre en compte pour une nouvelle approche.....	39
6.2.1	Identification des sources émettrices	39
6.2.2	Autres	42
7.	LISTE DES ANNEXES	43

1. ERRATUM

Erratum relatif au chapitre 4 : Etude des artefacts de prélèvement dus à l'ozone (mai 2006).

Les essais terrain réalisés par l'INERIS dans le cadre de sa participation au groupe CEN 21 (voir chapitre 4.4. du présent rapport, ainsi que le chapitre 3.4.5. du rapport Réglementation et normalisation du LCSQA/INERIS 2005 Version finale) ont permis de mettre en évidence un problème analytique à caractère général qui nécessitera de reprendre les résultats du chapitre 4.4. du présent rapport à la lumière du bilan global des travaux du CEN, prévu au 2ème semestre 2006. Néanmoins, les conclusions de ce chapitre ne seront pas globalement affectées

En effet, les résultats du B(a)P rendus par l'INERIS étaient systématiquement inférieurs à ceux des autres pays, alors qu'il s'agissait des morceaux des filtres (47mm de diamètre) issus d'un même filtre (180mm x 230mm).

Pour rappel, deux appareils ANDERSEN prélevant en parallèle ont été utilisés par le CEN pour ses campagnes terrain. A la fin de chaque prélèvement, différents morceaux issus de ces deux filtres étaient envoyés aux laboratoires des différents pays participant dont l'INERIS.

Durant ces essais terrain (fin 2004 et courant 2005) l'INERIS a modifié légèrement sa méthode analytique pour l'extraction des filtres par la technique ASE avec le dichlorométhane : Jusqu'alors du sable de Fontainebleau était utilisé afin de combler le volume mort dans la cellule d'extraction de l'ASE. Comme les filtres pour les essais du CEN étaient plus petits que ceux du DA-80, des cellules d'extraction plus petites pouvaient être utilisées et de ce fait l'utilisation du sable n'était plus justifiée. Cette nouvelle méthode a été vérifiée et approuvée grâce aux particules NIST, avec $100 \% \pm 10\%$ de récupération pour le B(a)P.

Malgré l'utilisation des particules de référence et les bons taux de récupération obtenus, l'essai d'inter-comparaison du CEN nous a permis de constater des pertes importantes lors de l'extraction, pour les deux HAP les plus réactifs : B(a)P et B(a)A, les résultats pour les autres HAP restant inchangés. Les pertes observées durant ces essais, pourraient être liées d'une part, à la présence du filtre (échantillon réel avec présence des diverses interactions particules/HAP/média filtrant), et d'autre part, à l'absence de l'effet neutralisant du sable vis à vis du caractère réactif du dichlorométhane (par le Cl par exemple).

Les essais du LCSQA concernant le chapitre 4, ont été réalisés dans les mêmes conditions analytiques que ceux du CEN. De ce fait, les résultats concernant le B(a)P et le B(a)A présentés dans les tableaux 4, 5, 8, 13 et 14, ainsi que dans les annexes 2 et 3 ne sont que provisoires et doivent être corrigés, les concentrations de ces composés étant sous estimées. Les conclusions présentées dans le chapitre 4.4. seront revues en fonction de ces nouveaux éléments, mais resteront globalement inchangées.

Un rapport concernant ces problèmes analytiques est en cours de rédaction pour le CEN, il sera également inclus dans le rapport du LCSQA de 2006 et présenté en GT. La version actuelle de la norme CEN, intègre les problèmes analytiques décrits ci dessus en mettant en garde les laboratoires utilisant le dichlorométhane comme solvant d'extraction avec la technique ASE.

Il convient de noter que ce retour d'expériences analytique, n'a été possible que grâce à la participation aux essais inter-laboratoire, qui reste à notre avis indispensable, et représente le seul moyen de mettre en évidence certains problèmes analytiques.

2. RESUME

Les études 2005 du LCSQA concernant la surveillance des HAP ont essayé d'apporter des réponses aux problématiques suivantes :

- Etude des artefacts de prélèvement, surtout pour le Benzo(a)pyrène (B(a)P) du fait de sa réactivité avec l'ozone:

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées en mettant en parallèle un appareil de prélèvement haut débit (Digitel, DA-80) et un appareil bas débit (Partisol-Spéciation), ce dernier munis de 2 cartouches de prélèvement fonctionnant normalement et deux autres munies d'un « scrubber » ozone (filtre à ozone), toutes les quatre fonctionnant en parallèle.

Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation des appareils bas débit est à déconseiller lorsque les concentrations en HAP sont faibles et ceci malgré l'utilisation des « scrubbers » à ozone.

D'autre part la répétabilité des mesures effectuées en parallèle avec l'appareil bas débit, avec ou sans « scrubber » à ozone, et l'appareil haut débit sont similaires. Il est à noter que les écarts types de répétabilité augmentent en fonction de la réactivité du HAP étudié : le B(a)P présente les écarts type les plus élevées (autour de 25 %) et le B(e)P les plus faibles (autour de 10 %).

Compte tenu des résultats obtenus à ce jour et en attendant les résultats de la campagne terrain du groupe CEN 21, il est encore difficile de se prononcer sur l'obligation d'utiliser un « scrubber » à ozone en amont du filtre. Les écarts observés lors des études citées dans ce rapport, sont visiblement variables et fonction du site ou de la période de l'année.

Cependant et malgré les lacunes encore existantes, en 2006 nous proposons de mettre à jour le rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP en tenant compte des travaux présentés dans ce rapport ainsi que ceux du CEN.

- Etude sur les dépôts des HAP :

Une campagne de prélèvement a eu lieu afin d'étudier l'influence de la durée de prélèvement et de la lumière sur la stabilité de l'échantillon.

En ce qui concerne l'étude de stabilité, compte tenu du faible nombre d'échantillons, nous ne sommes pas en mesure de confirmer l'utilité d'entonnoirs recouverts de papier d'aluminium afin de protéger l'échantillon déjà prélevé de la lumière, et éviter ainsi des pertes par photolyse.

Pour ce qui est de la durée de prélèvement, contrairement à ce qui est dit dans l'annexe IV de la directive, les prélèvements hebdomadaires et mensuels donnent des résultats très différents et non comparables, ce qui rend l'utilisation des prélèvements mensuels impossible dans la configuration de prélèvement utilisée pour cette étude.

- Etude sur l'approche méthodologique la plus adéquate pour la surveillance des sources ponctuelles émettrices des HAP :

Un retour d'expérience des campagnes effectuées par le LCSQA dans ce domaine a été réalisé. Le choix qui avait été fait de réaliser des campagnes de courte durée afin de pouvoir étudier un grand nombre de sites et de donner des ordres de grandeurs des concentrations en HAP, s'est avéré non pertinent pour les cas les plus compliqués (émetteurs situés à proximité des zones urbaines...). Plusieurs raisons sont évoquées dans le chapitre 6.

De ce fait, nous avons essayé de déterminer les paramètres les plus importants à prendre en compte pour poursuivre nos travaux l'année prochaine, en accord avec le groupe de travail concernant les polluants visés par la IV^{ème} directive fille, et proposer une méthodologie adaptée pour la surveillance de ce type de sources.

En parallèle, nous avons continué à participer aux réunions CEN concernant les HAP, et nous avons participé à la campagne de validation sur le terrain. Cette partie est présentée dans le rapport normalisation du LCSQA

3. INTRODUCTION

La quatrième directive fille concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux a été promulguée le 15 décembre 2004. La surveillance des HAP et des métaux dans l'air ambiant devient de ce fait obligatoire et les pays membres ont jusqu'au 15 février 2007 au plus tard pour mettre en œuvre les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive.

Pendant deux ans (2002-2004), neuf Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ont participé avec sept laboratoires associés au programme national de surveillance des HAP dans l'air ambiant. Ce programme pilote nous a permis d'une part, de connaître les niveaux des concentrations des HAP dans différents sites en France et d'autre part, de mettre en évidence les principaux problèmes liés au prélèvement et à l'analyse de ces composés.

Grâce aux enseignements tirés de ces deux années de travail mené en étroite collaboration avec entre les AASQA, les laboratoires d'analyse et le LCSQA, et grâce à notre participation au groupe CEN 21, nous avons en 2004 rédigé un rapport de recommandations (Rapport LCSQA, Surveillance des HAP (3/4) convention n° 04000087) pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant destiné à toutes les AASQA devant démarrer la surveillance de ces composés.

En 2005 nous nous sommes attachés à éclaircir différents problèmes et à palier certaines lacunes qui avaient été mises en évidence dans ce rapport. Pour ce faire, différentes études ont été réalisées :

- Etude des artefacts de prélèvement, surtout pour le Benzo(a)pyrène (B(a)P) par réactivité avec l'ozone: Deux campagnes de prélèvement ont eu lieu en mettant en parallèle un appareil de prélèvement haut débit (Digitel, DA-80) et un appareil bas débit (Partisol-Spéciation), ce dernier munis de 2 cartouches de prélèvement fonctionnant normalement avec deux autres équipées d'un « scrubber » ozone (filtre à ozone), tous les quatre fonctionnant en parallèle. Pour information, le groupe CEN 21 a réalisé cette année une étude similaire sur 6 pays différents, dont la France (campagne réalisée en juillet/août 2005 sur le site de l'INERIS), et sur différentes périodes de l'année. Les résultats ne seront pas disponibles avant février 2006.
- Etude sur les dépôts des HAP : Une campagne de prélèvement a eu lieu afin d'étudier l'influence de la durée de prélèvement et de la lumière sur la stabilité de l'échantillon.
- Etude sur l'approche méthodologique la plus adéquate pour la surveillance des sources ponctuelles émettrices des HAP : dans un premier temps un retour d'expérience des campagnes effectuées par le LCSQA dans ce domaine a été réalisé. Ensuite, nous avons essayé de poser les paramètres les plus importants sur lesquels nous devons travailler l'année prochaine en accord avec le groupe de travail concernant les polluants visés par la IV^{ème} directive fille.

En parallèle nous avons continué à participer aux réunions CEN concernant les HAP, et nous avons participé à la campagne de validation sur le terrain. Cette partie est présentée dans le rapport normalisation du LCSQA.

4. ETUDE DES ARTEFACTS DE PRELEVEMENT DUS A L'OZONE

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

Dans le rapport des recommandations publié en 2004, cette problématique était abordée dans le chapitre 4 (Recommandations pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P et des autres HAP dans l'air ambiant) dans la partie concernant le calcul des incertitudes liées au prélèvement.

En effet, les études bibliographiques à ce jour montrent des résultats tellement contradictoires que nous comptons faire des essais complémentaires et nous appuyer sur les résultats obtenus lors des essais terrain du groupe CEN 21 pour nous prononcer.

Pour ce faire nous avons réalisé deux campagnes de prélèvement (Chamonix et Gennevilliers¹) en 2005 pour étudier cette problématique. Cependant, la mise à jour du rapport des recommandations, ne pourra se faire qu'à l'issue de la réception des résultats des essais du CEN prévue en février 2006.

4.1 CAMPAGNE DE CHAMONIX

La première campagne de prélèvement a eu lieu en février 2005 à Chamonix sur le site appelé « Clos de l'ours », qui faisait partie des sites instrumentés du programme de recherche PO.V.A. (Pollutions des Vallées Alpines) (voir annexe 1) auquel ont participé divers organismes dont l'INERIS et le LCE (Laboratoire Chimie et Environnement de l'université de Provence).

L'INERIS s'est chargé de caractériser les HAP ainsi que les HAP oxygénés et nitrés dans les phases gazeuse et particulaire et par tranche granulométrique, alors que le LCE a effectué des prélèvements des phases gazeuse et particulaire des HAP avec un dénudeur pour prélever la phase gazeuse en amont du filtre et éviter ainsi les artefacts de volatilisation.

L'INERIS et le LCE ont participé à deux périodes de prélèvements intensifs qui ont eu lieu en hiver 2002-2003 et en été 2003. Lors de la campagne hivernale de 2003, le LCE avait mis en évidence une différence importante sur les concentrations de B(a)P entre son appareil muni du dénudeur et les autres, et contre toute attente (concentrations en ozone plus faibles) cette différence était plus marquée en hiver qu'en été.

Afin de vérifier ces résultats et suite à une réunion qui a eu lieu à l'INERIS le 25 janvier 2005, nous avons décidé en commun accord avec l'ADEME et le MEDD d'inclure dans le programme LCSQA, une seconde campagne d'études des artefacts de prélèvement dus à l'ozone, en hiver, sur le même site du programme PO.VA. et en collaborations avec le LCE.

¹ Il convient de noter que cette campagne a été effectuée, en 2005, afin de compléter l'étude de réactivité avec une campagne estivale (fortes concentrations en ozone) et en remplacement de l'essai d'inter-comparaison laboratoire prévu initialement, et qui a été décalé d'un an, afin de pouvoir profiter de la disponibilité des étalons liquides du LNE

4.1.1 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE

Le site appelé « Clos de l'ours » appartient au CNRS de Grenoble. Il s'agit d'un chalet situé à 1000 m d'altitude, à 2 km en aval du centre ville de Chamonix, considéré comme étant en zone sub-urbaine.

La campagne a été réalisée du 21 au 27 février 2005, sur une période de temps très ensoleillé.

Les appareils de prélèvement ont été installés à l'arrière du bâtiment (voir figure 1) dans le jardin privatif de la propriété.

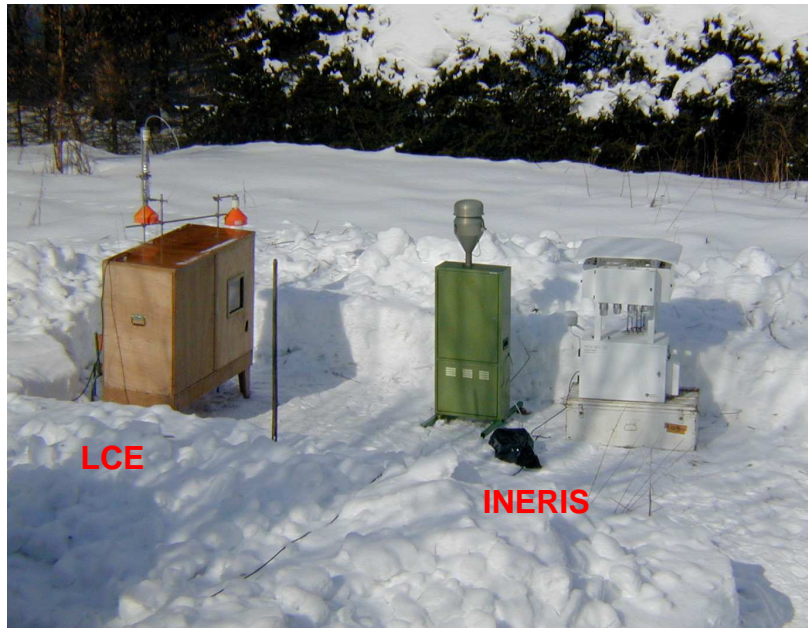


Figure 1. Appareils de prélèvement INERIS et LCE sur le site du Clos de l'ours

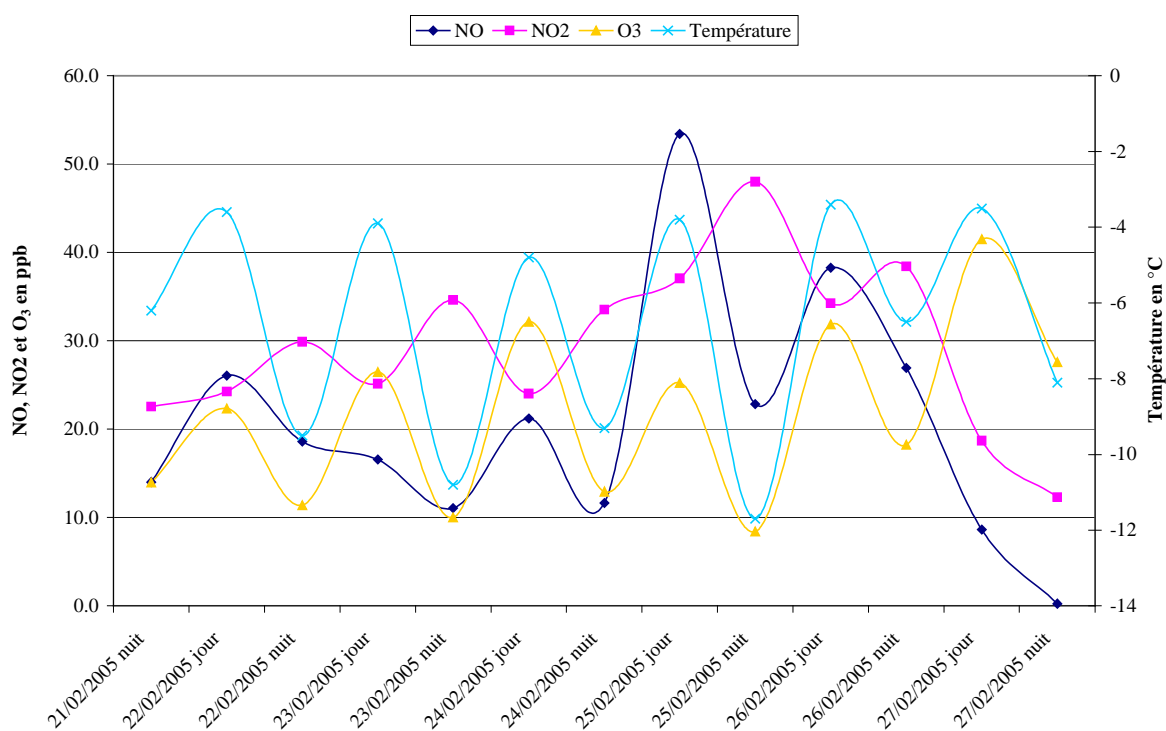
La mesure de l'ozone a été réalisée avec un analyseur en continu O₃41M Environnement SA, placé dans un camion climatisé devant le bâtiment. Le suivi de la concentration en oxydes d'azote a été réalisé par AIRAPS qui possède une station au centre ville de Chamonix.

Sur le graphique 1, sont représentés les résultats obtenus pour les différents paramètres mesurés tout au long de la campagne de prélèvement.

On notera l'augmentation des concentrations en NO et NO₂ à partir du 25/02/05 (vendredi) qui peut être attribuée à l'augmentation du trafic automobile pendant le week-end. A partir du 27/02/05 (dimanche), la concentration en NO₂ chute de façon notable: passant de 38 ppb à 12 ppb en 24h.

Une variabilité jour/nuit est observée pour tous les paramètres mesurés. NO et O₃ et varient dans le même sens que la température alors que le NO₂ varie en sens inverse. Les concentrations en ozone sont de l'ordre de 10 ppb pendant la nuit et de 25 ppb la journée en semaine, et présentent une hausse durant le week-end, avec un maximum autour de 40 ppb pour la journée du 27 février. .

Les températures enregistrées restent homogènes sur la période un écart de 8°C entre la nuit et le jour.



Graphique 1. Paramètres mesurés en parallèle de la campagne de prélèvement

4.1.1.1 APPAREILS DE PRELEVEMENT

Deux types d'appareils ont été utilisés par l'INERIS pour le prélèvement des HAP. La durée de prélèvement pour les deux a été de 12 heures afin de travailler avec le même pas de temps que le LCE.

- un préleveur haut débit (DA-80 DIGITEL) nous a permis de prélever les phases gazeuse et particulaire des HAP. Cet appareil a fonctionné à un débit de 30m³/h et était équipé d'une tête PM10. Les filtres et les mousses (PUF) ont été changés toutes les douze heures.
- un préleveur bas débit (PARTISOL spéciation) qui possède douze canaux de prélèvement et qui permet de réaliser 4 prélèvements en parallèle sur des cartouches équipées des composantes différentes. Dans notre cas précis, deux cartouches de prélèvement étaient équipées d'un « scrubber » à ozone (filtre à ozone) et les deux suivantes fonctionnaient dans leur configuration normale. Sur toutes les cartouches, les phases gazeuse et particulaire des HAP étaient prélevées simultanément avec un débit de 1m³/h. La configuration des têtes permet un diamètre de coupure de 10 µm. Le « scrubber » à ozone utilisé est imprégné d'oxyde de manganèse permettant de piéger l'ozone en amont du filtre. Les filtres et les mousses (PUF) ont été changés toutes les douze heures.

Le LCE a également utilisé deux appareils de prélèvement, l'un muni d'un dénudeur et l'autre non, fonctionnant à un débit compris entre 1,9 et 3,5 m³/h. Aucune tête de prélèvement n'a été utilisée.

- l'appareil de prélèvement avec dénudeur, est constitué d'un tube dénudeur pluriannulaire en verre enduit de résine XAD-4 (pour la collecte des HAP en phase gazeuse) suivi par un ensemble filtre en téflon + XAD-2 (pour la collecte des HAP en phase particulaire). La fonction première du dénudeur de cet appareil est de prélever la phase gazeuse des HAP en amont du filtre afin d'éviter les pertes des HAP les plus volatils par volatilisation. Compte tenu des résultats observés par le LCE dans des études précédentes, la résine XAD-4 s'est avérée très efficace pour piéger non seulement les HAP gazeux mais également l'ozone.

4.1.2 METHODE ANALYTIQUE

4.1.2.1 METHODE ANALYTIQUE DE L'INERIS

Tous les filtres et les mousses (PUF) ont été extraits par ASE (Accelerate Solvent Extraction) avec du dichlorométhane. La concentration de l'extrait a été effectuée sous flux d'azote, avec reprise par volume connu d'acétonitrile.

- Les HAP ont été analysés par HPLC en phase inverse avec une détection fluorimétrique avec neuf changements de longueur d'onde, de façon à optimiser la résolution et la quantification des pics (les HAP préconisés par la directive sont en gras).

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

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 1 et 10 ng/ml selon les composés, soit entre 0,002 à 0,02 ng/m³.

- Les HAP oxygénés ont été analysés par HPLC en phase inverse et détection UV.

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

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 2,5 à 8 ng/ml, soit entre 0,008 à 0,025 ng/m³.

Des blancs de laboratoire et des blancs de terrain ont également été effectués.

4.1.2.2 METHODE ANALYTIQUE DU LCE

Les filtres et la résine XAD font l'objet d'une extraction aux ultrasons dans du dichlorométhane. La concentration de l'extrait a été effectuée sous flux d'azote, avec reprise par volume connu d'acétonitrile.

Les HAP ont été analysés par HPLC en phase inverse avec une détection fluorimétrique.

10 HAP ont ainsi été analysés : fluoranthène (FL), pyrène (PY), **benzo(a)anthracène (B(a)A)**, chrysène (CHR), **benzo(b)fluoranthène (B(b)F)**, **benzo(k)fluoranthène (B(k)F)**, **benzo(a)pyrène (B(a)P)**, **dibenzo(a,h)anthracène (DB(ah)A)**, benzo(g,h,i)perylène (B(ghi)P) et **indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP)**.

Le LCE avait participé à la campagne d'intercomparaison organisée par l'INERIS en 2003. Pour tous les échantillons analysés lors de cet exercice, les plus gros écarts de résultats entre le LCE et l'INERIS étaient de 20-30 %, lesquels étaient atteints avec des concentrations très faibles.

4.1.3 RESULTATS OBTENUS

L'interprétation des résultats a été effectuée vis à vis de la problématique « artéfacts dus à l'ozone » et non vis à vis de la caractérisation du site. Cette dernière approche avait déjà été abordée en 2002 et les résultats avaient été présentés dans le rapport LCSQA sur les HAP de 2002 (INERIS-DRC/AIRE-02-39268-Ele-n°804).

Pour l'interprétation des résultats, seulement quelques HAP ont été retenus. Bien évidemment le B(a)P, mais également le B(a)A, le B(ghi)P et le B(e)P.

Le B(a)A et le B(ghi)P ont été choisis parce que dans l'échelle de réactivité qualitative établie par Hoyau en 1997 et présentée ci dessous, ils se trouvent derrière le B(a)P. Le B(e)P quant à lui, a été choisi en tant que HAP stable et très peu réactif.

B(A)P, ANT, COR > B(a)A, B(ghi)P > IP, B(b)F, B(k)F > PY, CHR, B(e)P, FL
(> signifie plus réactif que)

De plus, le B(a)A fait partie des HAP retenus par la directive. La somme des HAP particuliers (somme des 10 HAP mesurés par le LCE) et des HAP gazeux ont également été étudiés. Les résultats bruts pour les familles des composés étudiés dans ce chapitre (HAP particuliers, HAP gazeux, B(a)P, B(e)P, B(a)A et B(ghi)P) sont présentés en annexe 2.

4.1.3.1 HAP

Afin de répondre aux objectifs de la campagne mais également afin d'étudier la répétabilité des mesures réalisées avec l'appareil spéciation, deux canaux de l'appareil ont été équipés de cartouches de prélèvement simples (filtre + mousses) et deux autres avec des cartouches (filtre + mousses) équipées de « scrubber » à ozone.

La répétabilité des mesures obtenues avec chacune des deux cartouches équipées de la même façon et travaillant en parallèle, a été étudiée grâce au même traitement statistique que celui utilisé par le groupe CEN 21 pour traiter les résultats de leur campagne terrain.

L'écart type de répétabilité absolue (u) et relative (w) entre les deux cartouches fonctionnant dans la même configuration est calculée grâce aux formules suivantes :

$$u_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n_j} \qquad w_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{i,1} - y_{i,2})^2}{\bar{y}_i^2}}{2n_j}$$

Avec :

- $y_{i,1}$ et $y_{i,2}$ les résultats des mesures en parallèle des deux têtes fonctionnant dans la même configuration pour le jour i
- \bar{y}_i = moyenne des résultats des mesures en parallèle pour la journée i
- n_j = nombre de mesures

Pour détecter d'éventuels écarts de résultats, les concentrations moyennes obtenues avec chaque configuration (partisol et scrubber sur les tableaux, pour les cartouches simples et celles munis d'un scrubber respectivement), ont été comparées entre elles en établissant une régression linéaire. On considère en outre, que les écarts type obtenus avec chaque configuration doivent être les mêmes.

Le tableau 1 présente les écarts type de répétabilité relatifs obtenus avec l'appareil spéciation pour les HAP particulaires, les HAP gazeux, le B(a)P, le B(e)P, le B(a)A et le B(ghi)P pour chaque type de configuration. Des données obtenues en 2001 lors d'une intercomparaison entre deux DA-80 sont également présentées pour comparaison.

Pour rappel, l'étude réalisée en 2001 cherchait à étudier l'effet produit sur des filtres déjà prélevés et laissés sur place à l'intérieur de l'appareil de prélèvement pendant 24 heures. Il s'agissait d'une étude découlant du programme pilote qui cherchait à répondre aux besoins des AASQA qui ne pouvaient pas se déplacer le week-end chercher les filtres et les mousses déjà prélevées. De ce fait, les écarts types de répétabilité pour le DA-80 ont été calculés à partir d'un appareil sur lequel le filtre a été retiré tout de suite après le prélèvement et un autre sur lequel le filtre est resté 24 heures de plus sur place. Compte tenu du fait que l'étude avait conclu à une influence non significative, aussi bien pour le B(a)P que pour les autres HAP, nous avons utilisé les données pour calculer l'écart type relatif entre deux DA-80.

Composé	Partisol	Scrubber	DA-80 (2001)
HAP particulaires	15,6 %	11,2 %	16,4 %
HAP gazeux	18,1 %	23,5 %	17,9 %
B(a)P	21,9 %	26,7 %	26,6 %
B(a)A	11,9 %	19 %	25,6 %
B(ghi)P	16,7 %	10,2 %	18,9 %
B(e)P	15 %	8,3 %	nm

nm : non mesuré

Tableau 1. Ecart types relatifs (w) pour chaque type de configuration

On observe que l'écart type de répétabilité relatif le plus faible est obtenu pour le B(e)P, suivi des HAP particulaires et des HAP gazeux. Ceci reste logique compte tenu de la stabilité reconnue du B(e)P et des phénomènes de compensation entre les différents HAP appartenant à la famille des HAP gazeux ou particulaires.

Les écarts types augmentent pour les HAP réputés réactifs, avec les valeurs les plus élevés pour le B(a)P. Il faut signaler que compte tenu des faibles concentrations rencontrées (moyenne de la période pour le B(a)P à environ 0.3 ng/m³), seulement 8 valeurs ont pu être exploitées pour le B(a)P, contre 13 pour tous les autres composés.

Les faibles concentrations en B(a)P rencontrées lors de cette étude, pourraient expliquer l'écart type relativement élevé observée pour l'appareil bas débit (22 et 27 %) mais ceci ne peut pas expliquer l'écart type observé sur le DA-80, qui permet de collecter suffisamment de matière en 24 heures afin de s'affranchir des problèmes liés aux limites de quantification. Néanmoins, comme nous l'avons expliqué plus haut, les DA-80 ne fonctionnaient pas de la même façon, ce qui pourrait expliquer, en partie, la valeur observée (26 %).

On peut cependant rappeler que compte tenu de sa réactivité, le B(a)P est un composé plus difficile à prélever et donc, à mesurer, que les autres HAP.

Dans les tableaux suivants sont présentés les résultats obtenus pour chaque type d'appareil (avec pour l'appareil spéciation, la moyenne des mesures réalisées en parallèle dans chaque configuration) ainsi que le calcul des rapports entre les appareils avec et sans « filtre » à ozone, et le rapport entre le partisol simple et le DA-80. La lettre J représente les prélèvements effectués le jour et la lettre N ceux de nuit.

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	LCE	LCE DENU	SCRUBBER/PART	LCE DENU/LCE	PART/DA80
N1	6,77	7,18	6,60	12,57	5,27	0,92	0,42	1,06
J2	6,56	7,20	6,34	5,86	8,21	0,88	1,40	1,10
N2	6,67	5,63	6,39	5,51	7,44	1,13	1,35	0,84
J3	6,63	7,00	7,42	10,33	8,03	1,06	0,78	1,06
N3	7,28	7,96	10,03	15,20	7,09	1,26	0,47	1,09
J4	10,27	7,07	10,52	14,26	13,93	1,49	0,98	0,69
N4	6,29	7,82	9,26	10,23	11,12	1,18	1,09	1,24
J5	12,38	10,54	10,44	9,83	18,09	0,99	1,84	0,85
N5	5,73	9,71	7,28	6,21	6,89	0,75	1,11	1,70
J6	8,01	10,60	12,06	14,22	13,40	1,14	0,94	1,32
N6	10,50	13,14	13,98	16,32	10,94	1,06	0,67	1,25
J7	3,77	4,85	4,38	8,22	5,38	0,90	0,65	1,29
N7	7,48	10,41	7,10	11,74	14,26	0,68	1,22	1,39
Moyenne	7,56	8,39	8,60	10,81	10,00	1,03	0,99	1,14

Tableau 2. Résultats obtenus pour les HAP particulaires en ng/m³

Pour les HAP particulaires, l'utilisation d'un bas débit ou d'un haut débit (rapport PART/DA80) ne semble pas donner des différences significatives. Il en va de même pour l'utilisation d'un dénudeur ou d'un « scrubber », les appareils munis de ceux-ci ne donnent pas des résultats significativement différents.

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	SCRUBBER/PART	PART/DA80
N1	38,30	18,19	17,46	0,96	0,47
J2	25,84	14,06	10,11	0,72	0,54
N2	25,38	12,60	13,75	1,09	0,50
J3	17,76	10,95	8,93	0,82	0,62
N3	26,42	11,81	13,16	1,11	0,45
J4	20,78	19,61	12,88	0,66	0,94
N4	20,68	16,96	16,79	0,99	0,82
J5	28,17	20,96	11,45	0,55	0,74
N5	16,84	10,16	13,75	1,35	0,60
J6	28,66	18,72	13,50	0,72	0,65
N6	46,43	34,82	26,37	0,76	0,75
J7	17,14	19,05	5,46	0,29	1,11
N7	29,02	26,96	26,09	0,97	0,93
Moyenne	26,26	18,07	14,59	0,84	0,70

Tableau 3. Résultats obtenus pour les HAP gazeux en ng/m³

Seulement les résultats obtenus pour l'appareil spéciation et le DA-80 ont été exploités. On observe que les résultats du DA-80 semblent surestimer les concentrations observées.

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	LCE	LCE DENU	SCRUBBER/PART	LCE DENU/LCE	PART/DA80
N1	0,14	nd	nd	0,28	0,32		1,14	
J2	0,24	nd	nd	0,16	0,27		1,66	
N2	0,20	0,42	0,38	0,16	0,33	0,90	2,09	2,11
J3	0,31	0,30	0,68	0,14	0,33	2,22	2,32	0,98
N3	0,38	0,50	0,82	0,31	nd	1,64		1,33
J4	0,29	0,27	0,68	0,20	0,49	2,57	2,46	0,90
N4	0,02	0,10	0,79	0,12	0,57	8,28	4,73	4,66
J5	0,36	0,59	0,61	0,17	0,79	1,03	4,70	1,65
N5	0,11	0,38	0,53	0,19	0,35	1,40	1,86	3,41
J6	0,02	0,31	0,25	0,20	0,65	0,80	3,20	15,57
N6	0,03	nd	0,11	0,21	0,49		2,35	
J7	0,01	0,05	nd	0,06	0,12		2,03	4,83
N7	0,02	nd	0,15	0,18	0,69		3,88	
Moyenne	0,16	0,32	0,50	0,18	0,45	2,36	2,49	3,94

nd : non détecté

Tableau 4. Résultats obtenus pour le B(a)P en ng/m³

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

En ce qui concerne le B(a)P, tous les résultats n'ont pas pu être traités compte tenu des faibles concentrations rencontrées et des problèmes liés aux limites de détection lors de l'utilisation d'un préleveur à faible débit (seulement 60 % de résultats exploitables pour l'appareil bas débit INERIS). De ce fait, le rapport moyen calculé entre le partisol simple et le DA-80 est faussé, et trop élevé (3,94) parce que calculé sur un nombre restreint de mesures et ne tenant pas compte des concentrations les plus faibles qui n'ont pas pu être mesurées par l'appareil spéciation, et qui auraient pu faire diminuer le rapport moyen.

Néanmoins certains rapports, comme par exemple celui observé lors de la sixième journée, reste incompréhensible et inexplicable.

On observe également que l'utilisation d'un dénudeur ou d'un « scrubber » semble avoir un effet positif sur les concentrations de B(a)P que l'on peut estimer à un facteur 2,5 dans le cadre de cette campagne. Rappelons que les concentrations de B(a)P étaient faibles (entre 0,2 et 0,5 ng/m³ en moyenne) et qu'elles n'ont pas dépassé les 0,8 ng/m³.

En ce qui concerne les autres HAP réactifs (B(a)A et B(ghi)P), on observe dans les tableaux 5 et 6, que le dénudeur ou le « scrubber » semblent avoir un léger effet positif sur les concentrations mesurées.

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	LCE	LCE DENU	SCRUBBER/PART	LCE DENU/LCE	PART/DA80
N1	0,31	0,62	0,64	0,52	0,41	1,04	0,78	1,96
J2	0,41	0,79	0,82	0,27	0,27	1,04	1,01	1,91
N2	0,43	0,57	0,63	0,25	0,44	1,10	1,75	1,33
J3	0,47	0,71	0,81	0,28	0,37	1,14	1,34	1,51
N3	0,68	0,67	0,85	0,78	0,50	1,26	0,64	0,98
J4	0,62	0,68	1,06	0,66	0,68	1,55	1,02	1,10
N4	0,29	0,64	0,75	0,53	1,01	1,17	1,92	2,24
J5	0,89	0,99	1,14	0,45	1,16	1,15	2,60	1,11
N5	0,43	0,97	0,71	0,38	0,53	0,73	1,39	2,23
J6	0,23	0,93	1,43	0,56	0,63	1,54	1,13	3,97
N6	0,43	0,92	1,06	0,82	0,88	1,15	1,06	2,13
J7	0,11	0,45	0,48	0,31	0,22	1,06	0,70	3,97
N7	0,26	0,59	0,44	0,58	1,20	0,75	2,08	2,26
Moyenne	0,43	0,73	0,83	0,49	0,64	1,13	1,34	2,05

Tableau 5. Résultats obtenus pour le B(a)A en ng/m³

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	LCE	LCE DENU	SCRUBBER/PART	LCE DENU/LCE	PART/DA80
N1	0,43	0,62	0,64	0,52	0,42	1,04	0,79	1,44
J2	0,64	0,79	0,82	0,44	0,78	1,04	1,78	1,22
N2	0,49	0,57	0,63	0,36	0,54	1,10	1,50	1,15
J3	0,59	0,71	0,81	0,61	0,62	1,14	1,02	1,20
N3	0,61	0,67	0,85	0,88	0,00	1,26	0,00	1,10
J4	0,89	0,68	1,06	0,94	0,95	1,55	1,01	0,76
N4	0,36	0,64	0,75	0,62	0,87	1,17	1,39	1,80
J5	1,00	0,99	1,14	0,76	1,62	1,15	2,14	0,99
N5	0,41	0,97	0,71	0,49	0,61	0,73	1,25	2,33
J6	0,39	0,93	1,43	1,10	1,26	1,54	1,14	2,38
N6	0,35	0,92	1,06	0,94	0,87	1,15	0,93	2,61
J7	0,20	0,45	0,48	0,52	0,39	1,06	0,76	2,29
N7	0,25	0,59	0,44	0,46	0,77	0,75	1,66	2,34
Moyenne	0,51	0,73	0,83	0,66	0,75	1,13	1,18	1,66

Tableau 6. Résultats obtenus pour le B(ghi)P en ng/m³

Par contre, les résultats entre les concentrations obtenues avec l'appareil spéciation et le DA-80 montrent en moyenne des différences d'un facteur 2 pour le B(a)A et d'un facteur 1,6 pour le B(ghi)P.

Les résultats pour le B(e)P, le composé réputé le plus stable montrent un effet très légèrement positif suite à l'utilisation d'un « scrubber », et une légère différence entre les concentrations mesurées avec l'appareil spéciation (partisol simple) et le DA-80.

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	SCRUBBER/PART	PART/DA80
N1	0,90	1,13	1,16	1,03	1,25
J2	0,78	0,99	0,97	0,98	1,26
N2	0,75	0,78	0,91	1,16	1,04
J3	0,73	0,88	0,98	1,11	1,21
N3	0,96	1,07	1,31	1,23	1,12
J4	1,12	0,82	1,32	1,61	0,74
N4	0,75	1,12	1,13	1,01	1,50
J5	1,40	1,17	1,46	1,25	0,84
N5	0,66	1,27	0,98	0,78	1,92
J6	0,76	1,29	1,69	1,31	1,71
N6	1,20	1,70	1,99	1,17	1,42
J7	0,39	0,64	0,68	1,07	1,65
N7	0,71	1,18	0,96	0,81	1,68
Moyenne	0,85	1,08	1,19	1,11	1,33

Tableau 7. Résultats obtenus pour le B(e)P en ng/m³

Si on fait l'hypothèse que les deux appareils non munis de dénudeur ou de « scrubber » à ozone (partisol simple et DA-80) doivent donner les mêmes résultats, on peut faire le calcul des écarts types de reproductibilité absolue et relative de la même façon que précédemment. On obtient les écarts types relatifs suivants :

Composés	Ecart type relatif
HAP particulaires	15,1 %
HAP gazeux	27,7 %
B(a)P	48,7 %
B(a)A	41,5 %
B(ghi)P	33,3 %
B(e)P	21,9 %

Tableau 8. Ecart type de reproductibilité relative entre le partisol simple et le DA-80

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

On observe un très bon accord entre les deux appareils pour la mesure des HAP particulaires totaux, mais l'écart type augmente et de ce fait l'accord entre les deux appareils devient plus difficile vis à vis des HAP les plus réactifs, avec un écart type de reproductibilité de 48,7 % pour le B(a)P. Rappelons que seulement 60 % des données ont été traitées pour l'appareil spéciation.

4.1.3.2 HAP OXYGENES

Il est intéressant de regarder les résultats obtenus pour les HAP oxygénés, compte tenu du fait de leur origine qui peut être à la fois, primaire ou secondaire (par réaction avec des gaz oxydants).

Les résultats des HAP oxygénés gazeux ne sont pas exploitables. D'une part, les limites de détection de l'appareil spéciation n'ont pas permis leur quantification, et d'autre part, un problème sur les blancs de terrain pour les deux composés se trouvant en phase gazeuse nous a emmené à éliminer certains résultats pour le DA-80. Cette contamination reste inexpliquée à ce jour.

En ce qui concerne les HAP oxygénés en phase particulaire, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

(ng/m ³)	DA-80	PART	SCRUBBER	SCRUBBER/PART	PART /DA80
N1	3,85	2,50	1,25	0,50	0,65
J2	2,21	1,24	nd		0,56
N2	3,74	nd	1,25		
J3	2,31	1,25	nd		0,54
N3	3,45	2,50	nd		0,72
J4	3,45	2,49	nd		0,72
N4	3,92	2,50	1,25	0,50	0,64
J5	3,61	2,50	nd		0,69
N5	3,23	3,75	nd		1,16
J6	4,09	4,99	nd		1,22
N6	4,38	4,99	2,50	0,50	1,14
J7	2,76	2,50	nd		0,90
N7	6,09	3,93	nd		0,65
Moyenne	3,62	2,93	1,56	0,53	0,81

Tableau 9. Résultats obtenus pour les HAP oxygénés en ng/m³

On observe une différence très importante entre les résultats obtenus avec le partisol simple et celui, muni d'un « scrubber » à ozone. Les HAP oxygénés sont très faiblement présents sur les filtres des appareils munis d'un « scrubber ».

Les concentrations mesurées avec un DA-80 sont également supérieures à celles mesurées avec le partisol simple.

Le tableau suivant présente le calcul des écarts types de répétabilité et de reproductibilité relatifs entre les deux cartouches de l'appareil spéciation fonctionnant dans la même configuration et entre le DA-80 et la cartouche simple (partisol).

	Partisol	Scrubber	DA-80/Partisol
HAP oxygénés	68,4 %	66,7 %	21,5%

Tableau 10. Ecart types relatifs pour les HAP oxygénés

Les écarts types observés pour les deux appareils bas débit sont très importants et sont principalement dus, pour l'appareil partisol simple, aux niveaux de concentrations proches des limites de quantification. En effet, sur le tableau présenté en annexe 2 on observe que sur environ la moitié des échantillons la limite de détection a été atteinte, et ceci sur l'un ou l'autre filtre. C'est pour cette raison que l'écart type entre l'appareil spéciation et le DA-80 est plus faible même s'il reste relativement élevé.

En ce qui concerne les cartouches munies d'un « scrubber », le fort écart type observé s'explique par la faible quantité de données disponibles : seulement 4 valeurs sur 13, alternativement présentes sur un ou l'autre filtre mais jamais sur des filtres en parallèle.

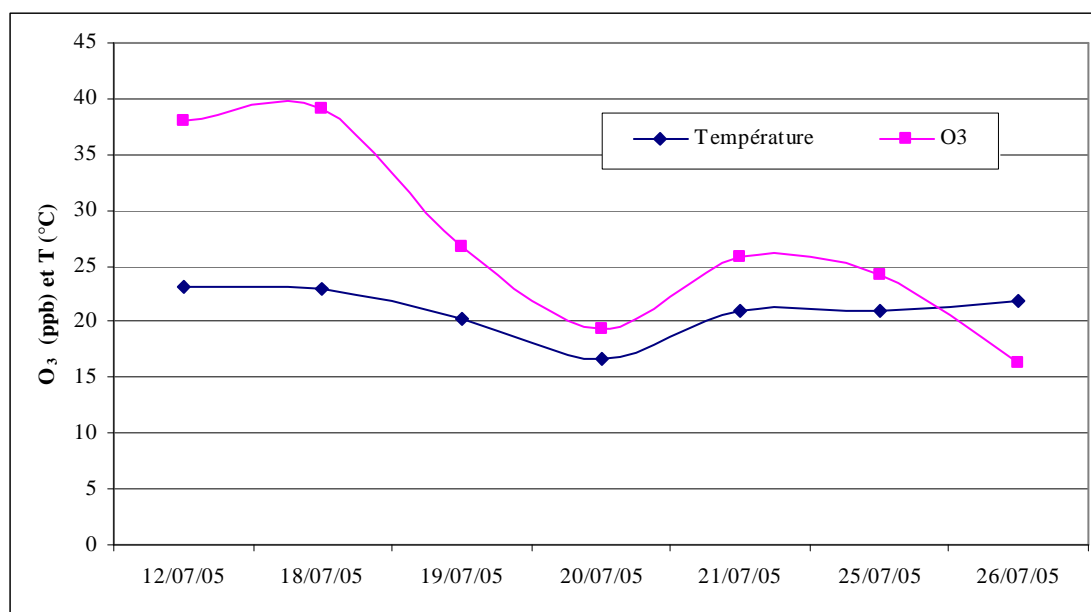
On constate, de ce fait, une possible difficulté à mesurer des HAP oxygénés avec ce type de configuration. En effet, les quatre HAP oxygénés mesurés ont principalement un origine primaire et sa non détection par les cartouches munies d'un « scrubber » ne peut pas être attribuée au fait que l'ozone soit éliminé en amont du filtre.

4.2 CAMPAGNE DE GENNEVILLIERS

Contrairement à la campagne de Chamonix, des prélèvements de 24 heures ont été réalisés durant 7 jours en été, entre le 12/07/05 et le 26/07/05.

Comme précédemment, l'appareil spéciation a été équipé de quatre cartouches, deux fonctionnant normalement et deux autres munies d'un « scrubber », et le DA-80 a fonctionné dans sa configuration habituelle.

Les concentrations en ozone mesurées durant la période de prélèvement, ont été fournies par AIRPARIF et sont présentées dans le graphique suivant avec la température ambiante. Nous n'avons pas les données des oxydes d'azote.



Graphique 2. Paramètres mesurés en parallèle de la campagne de prélèvement

Les concentrations d'ozone observées sont comparables à celles observées lors de la campagne de Chamonix.

4.2.1 RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus sont présentés en annexe 3. On constate que seulement une très faible partie des résultats obtenus avec l'appareil spéciation est exploitable. Par exemple, seulement une valeur de B(a)P a été obtenue pour un filtre de l'appareil spéciation travaillant en configuration normale.

Ceci montre une fois de plus les problèmes liés à l'utilisation des appareils bas débit (qu'ils soient ou non munis d'un « scrubber ») surtout en période estivale, quand les concentrations du B(a)P sont faibles.

4.2.1.1 HAP

Seule la phase gazeuse des HAP a pu être exploitée pour cette campagne. Nous sommes dans l'impossibilité de comparer les résultats obtenus pour le B(a)P ainsi que pour les autres HAP étudiés précédemment.

Le tableau suivant présente les écarts types de répétabilité et reproductibilité relatifs pour chaque type de configuration et entre le partisol simple et le DA-80.

	Partisol	Scrubber	DA-80/Partisol
HAP gazeux	5,8 %	3,5 %	16,8 %

Tableau 11. Ecart types relatifs pour les HAP gazeux

On observe un très faible écart type pour l'appareil spéciation que ce soit avec ou sans « scrubber », et un faible écart type (plus faible que celui observé à Chamonix) pour ce qui concerne la comparaison entre le partisol simple et le DA-80.

En comparant les résultats obtenus jour par jour (tableau 12), on observe que contrairement à ce qui avait été observé à Chamonix, pour cette campagne, c'est le partisol qui semble surestimer les concentrations des HAP gazeux.

(ng/m³)	DA-80	PART	SCRUBBER	SCRUBBER/PART	PART/DA80
J1	9,66	14,41	11,20	0,78	1,49
J2	4,68	7,92	6,22	0,79	1,69
J3	4,29	6,38	3,68	0,58	1,49
J4	4,98	7,32	5,48	0,75	1,47
J5	8,66	12,63	7,26	0,57	1,46
J6	5,50	6,24	5,33	0,85	1,13
J7	26,23	38,55	29,53	0,77	1,47
Moyenne	9,14	13,35	9,82	0,73	1,46

Tableau 12. Résultats obtenus pour les HAP gazeux en ng/m³

En ce qui concerne le « scrubber », contrairement à ce qui a été observé dans la campagne de Chamonix, il semble avoir un effet légèrement négatif sur le prélèvement de la phase gazeuse.

4.2.1.2 HAP OXYGENES

Les résultats pour les HAP oxygénés en phase particulaire sont inexploitable. Aucune valeur significative n'a pas pu être fournie pour les filtres de l'appareil spéciation.

Compte tenu de la période de l'année, les HAP oxygénés se trouvent surtout en phase gazeuse.

4.3 COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC D'AUTRES TRAVAUX REALISES PAR AILLEURS

L'intercomparaison des résultats obtenus entre les deux appareils travaillant sans dénudeur ni « scrubber » (voir tableau 8), donne des différences significatives pour les HAP les plus réactifs. Cette différence paraît d'autant plus inexplicable qu'elle n'a pas été mise en évidence par les études de l'UMEG (rapport UMEG n°33-02-2002 de 2002²) ni lors des campagnes réalisées précédemment par l'INERIS dans le cadre du LCSQA (rapport Surveillance des HAP 2/4, convention 04000087 de novembre 2004) et des travaux de recherche.

En effet, une campagne similaire à celle de Chamonix a été effectuée à Marseille en juillet 2004, en collaboration avec le LCE dans le cadre de la thèse que Alexandre Albinet réalise à l'INERIS et dont l'objectif est de caractériser la fraction polaire des HAP dans l'air ambiant, c'est à dire les HAP oxygénés et nitrés.

Lors de cette campagne, seulement le DA-80 et les deux appareils du LCE (avec et sans dénudeur) avaient été mis en parallèle. Le tableau suivant montre les écarts types de reproductibilité relative entre le DA-80 et l'appareil du LCE sans dénudeur pour les campagnes de Chamonix et de Marseille pour les HAP les plus réactifs.

	Marseille (juillet 2004)	Chamonix (février 2005)
B(a)P	20,7 %	62,3 %
B(a)A	11,2 %	34,5 %
B(ghi)P	7,4 %	32 %

Tableau 13. Ecart types relatifs entre l'appareil du LCE et le DA-80

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

² Ce rapport a fait l'objet d'une note diffusée par ECOMESURE aux AASQA sur laquelle le LCSQA rédigera une note de synthèse début 2006, après que le CEN ait rendu les résultats de la campagne d'intercomparaison terrain.

On observe que des écarts types très élevés sont observés pour la campagne hivernale de Chamonix, alors que sur Marseille, les écarts types calculés sont proches de ceux trouvés sur les filtres de deux appareils identiques fonctionnant en parallèle (voir tableau 1).

Il en va de même pour les rapports observés entre les appareils avec et sans dénudeur à ozone. Sur la campagne de Chamonix, nous avons observé un rapport important pour le B(a)P (environ 2,5) entre les appareils fonctionnant avec et sans dénudeur (voir tableau 4), et un rapport moindre pour les autres HAP réactifs (voir tableaux 5, 6 et 7).

Ceci ne semble pas se reproduire sur la campagne de Marseille. Dans le tableau suivant sont présentés les écarts moyens observés entre les appareils du LCE avec et sans dénudeur, et les appareils du LCE avec le DA-80 (seuls appareils en commun entre les deux campagnes) pour les campagnes de Chamonix et de Marseille.

	LCE DENU/LCE		LCE/DA-80		LCE DENU/DA-80	
	Chamonix	Marseille	Chamonix	Marseille	Chamonix	Marseille
B(a)P	2,49	2,03	3,68	0,69	12,17	1,27
B(a)A	1,18	1,06	1,40	1,02	1,76	1,08
B(ghi)P	1,18	1,28	1,52	1,52	1,66	1,49

Tableau 14. Calcul des rapports entre différents appareils

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

Les rapports moyens observés entre les deux appareils du LCE restent relativement stables entre les deux campagnes, alors que les rapports observés entre l'appareil bas débit du LCE et le DA-80 sont, surtout le B(a)P beaucoup plus importants dans la campagne de Chamonix.

En regardant les résultats obtenus dans la campagne de Marseille, les rapports entre l'appareil bas débit du LCE et le DA-80 ne sont pas significatifs si ce n'est pour le B(ghi)P. **De plus, même l'intercomparaison entre le DA-80 et l'appareil du LCE muni d'un dénudeur donne des rapports très faibles et non significatifs (vérifié avec le test de Student).**

De plus, aucune corrélation n'a été trouvée entre les concentrations en ozone et en oxydes d'azote avec la concentration de B(a)P mesurée avec les différents appareils.

Ces différentes études ont donné lieu à un article rédigé par le LCE en collaboration avec le LCME (Université de Savoie) et l'INERIS qui a été soumis en octobre dernier au journal « *Environmental Science & Technology* » M. Goriaux, B. Jourdain, H. Wortham, B. Temine, J.-L. Besombes, N. Marchand, A. Albinet, E. Leoz-Garziandia. « *Field comparison of PAH measurements using a low flow denudeur device and conventional sampling systems* ».

Dans cet article il apparaît que compte tenu des résultats obtenus à ce jour :

- la différence observée entre les appareils classiques et ceux munis d'un filtre à ozone s'explique par la dégradation des HAP particuliers qui peut avoir lieu aussi bien dans l'atmosphère que sur les filtres des appareils non protégés
- la mesure des dérivés des HAP peut aider à comprendre cette dégradation ainsi que le rôle joué par l'ozone mais également par les oxydes d'azote
- par conséquent, il est important de protéger les filtres de prélèvement, plus particulièrement si les prélèvements ont lieu à proximité des sources d'émission

Le résumé de cet article est présenté en annexe 4.

4.4 CONCLUSIONS PROVISOIRES

Attention : voir chapitre 1 ERRATUM

Compte tenu des niveaux des concentrations rencontrés qui restent tout à fait normaux pour le type de site et la période de l'année, seuls les résultats de la campagne hivernale de Chamonix sont exploitables pour répondre à notre objectif initial d'étudier les pertes de B(a)P qui pourraient être induites par la réaction de l'ozone sur le filtre de prélèvement.

L'utilisation des appareils bas débit n'est pas recommandé lorsque les concentrations en HAP sont faibles et ceci malgré l'utilisation des « scrubbers » à ozone.

Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que les écarts types de répétabilité des mesures effectuées en parallèle avec l'appareil bas débit, avec ou sans « scrubber » à ozone, et l'appareil haut débit sont similaires. Il est à noter que les écarts types augmentent en fonction de la réactivité du HAP étudié : le B(a)P présente les écarts types les plus élevés (autour de 25 %) et le B(e)P les plus faibles (autour de 10 %).

Compte tenu des résultats obtenus, il est encore difficile de se prononcer sur l'obligation d'utiliser un « scrubber » à ozone en amont du filtre. Les écarts observés lors des études citées précédemment, sont visiblement variables et fonction du site ou de la période de l'année.

De plus, l'ozone n'est pas le seul à pouvoir réagir avec le B(a)P ou les autres HAP. Les oxydes d'azote et les radicaux libres, sont à cet égard, bien plus réactifs que l'ozone. Pour ces composés aucun « scrubber » n'a été prévu.

Il serait important de vérifier l'effet de l'ozone sur des campagnes de plus longue durée et sur un nombre plus important de données. A ce titre, les travaux du CEN pourront nous donner des informations complémentaires sur la différence entre les prélèvements effectués avec un appareil bas débit muni d'un dénudeur à ozone et un appareil haut débit.

Les informations concernant les campagnes du CEN se trouvent dans le rapport normalisation du LCSQA. Pour rappel, les campagnes terrain du groupe CEN 21 (méthode de prélèvement et d'analyse pour le B(a)P) ont eu lieu dans 6 pays différents, sur des sites de typologie différente et sur différentes périodes de l'année, et ceci durant 20 jours dans chaque pays.

Deux appareils ANDERSEN haut débit et un appareil Spéciation avec deux cartouches de prélèvement fonctionnant dans la configuration classique et deux autres avec un « scrubber » à ozone, ont été mises en place pour une inter comparaison. Les résultats seront disponibles en février 2006.

Compte tenu des informations disponibles à ce jour, il est encore difficile de pouvoir proposer aux AASQA une solution opérationnelle pour le prélèvement du B(a)P, tenant compte de toutes les difficultés que l'on a mis en évidence :

- Un seul appareil dans le commerce propose un « scrubber » à ozone : bas débit et muni d'une tête PM10, il ne répond pas aux exigences de la norme CEN 12341
- Aucun « scrubber » opérationnel pour les oxydes d'azote et/ou les radicaux libres (OH)
- Pas de données sur les composés dérivés du B(a)P

Cependant et malgré ces lacunes, en 2006 nous proposons de mettre à jour le rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP en tenant compte des travaux présentés dans ce rapport ainsi que ceux du CEN.

5. ETUDE SUR LES DEPOTS DES HAP

Nous avons commencé en 2004 une étude sur la faisabilité du prélèvement et de la mesure des HAP dans les dépôts. Pour cela, nous nous étions rapproché de l'ORAMIP afin de nous installer sur leur site MERA de Peyrusse Vieille.

Ces premiers résultats avaient mis en évidence la faisabilité de la mesure du dépôt total des HAP avec de plus, une très bonne reproductibilité. Nous avons également constaté que les HAP les plus légers, qui ne sont pas pris en compte par la directive, représentaient 76 % de la concentration totale alors que le B(a)P représentait à peine 1 %.

5.1 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT JUIN/JUILLET 2005

Cette année, afin de compléter l'étude démarrée en 2004 nous avons effectué une campagne de prélèvement sur le même site que l'année dernière et toujours en collaborations avec l'ORAMIP. Elle s'est déroulée du 7 juin au 7 juillet 2005.

Afin d'étudier l'influence de la durée du prélèvement nous avons installé en parallèle 2 collecteurs assurant un prélèvement mensuel, et deux collecteurs assurant des prélèvements hebdomadaires, ceci durant quatre semaines.

De plus, afin d'étudier la stabilité des échantillons, les prélèvements hebdomadaires ont été également doublés. Deux collecteurs étaient équipés d'un entonnoir classique et deux autres étaient équipés d'un entonnoir enveloppé de papier d'aluminium afin de protéger de la lumière l'échantillon déjà collecté.

Le tableau suivant montre un récapitulatif des mesures effectuées.

Collecteurs	Semaine 1	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
1. classique				
2. classique				
3. classique				
4. classique				
5. papier alu				
6. papier alu				
7. classique				
8. classique				
9. papier alu				
10. papier alu				
11. classique				
12. classique				
13. papier alu				
14. papier alu				
15. classique				
16. classique				
17. papier alu				
18. papier alu				

Tableau 15. Récapitulatif des essais réalisés à Peyrusse Vieille

Sur la figure suivante sont présentés les collecteurs sur le site de Peyrusse Vireille.

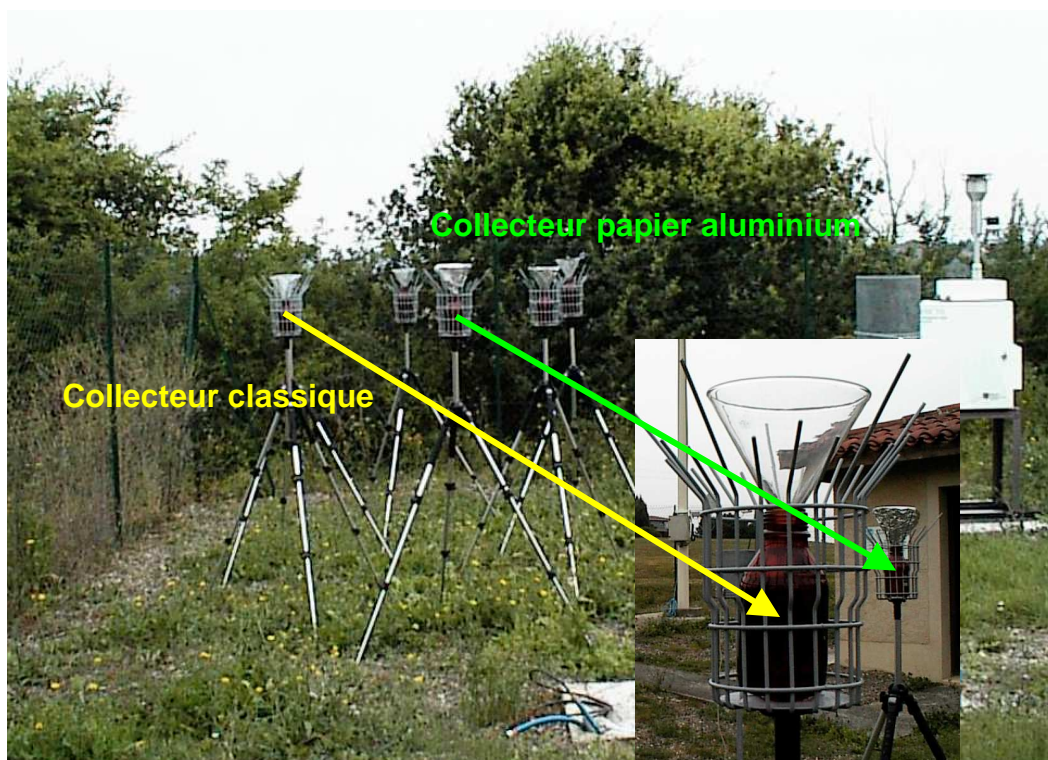


Figure 2. Collecteurs des dépôts totaux à Peyrusse Vieille.

Une fois le prélèvement terminé, les entonnoirs ont été rincés sur site, à l'eau déminéralisée et les flacons ambrés utilisés pour le prélèvement ont ensuite été fermés pour le transport.

Tous les échantillons ont été envoyés à l'INERIS, 24 heures après la fin du prélèvement, à raison de 4 échantillons par semaine les trois premières semaines, et 6 échantillons la dernière semaine. La température des échantillons durant le transport a été maintenue à environ 4 °C grâce à des blocs froids.

Les analyses ont été effectuées suivant le même protocole que l'année dernière. En absence de norme CEN ou française spécifique à ce type de mesures, la norme NF EN ISO 17993 (Dosage de 15 HAP dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide) a été appliquée.

La limite de détection pour le B(a)P pour cette campagne et pour les conditions d'analyse décrites ci-dessus a été de 0,3 ng/L.

5.1.1 RESULTATS OBTENUS

On notera le manque de précipitations pendant la durée de la campagne. Ce qui implique que seulement le dépôt sec a été prélevé.

Les échantillons prélevés correspondent à des volumes très faibles de l'ordre de quelques dizaines de millilitres pour la deuxième semaine à quelques centaines de millilitres (en dessous de 300 ml) pour les autres semaines, surtout attribuables à l'eau de rinçage des entonnoirs

De ce fait, les concentrations mesurées sont faibles et moins reproductibles que lors de la campagne de l'année précédant surtout pour le naphthalène. En ce qui concerne le B(a)P, il a seulement été identifié sur un échantillon prélevé la semaine 4.

Aucun fait remarquable n'est à noter pour la durée de la campagne.

5.1.1.1 STABILITE DES ECHANTILLONS

Nous avons voulu étudier la stabilité des échantillons en réalisant des mesures hebdomadaires en parallèle, avec des entonnoirs classiques et des entonnoirs recouverts de papier d'aluminium afin de limiter le contact de la lumière avec les HAP déjà prélevés à l'intérieur du flacon, et diminuer ainsi le risque de pertes par photolyse.

Nous avons comparé les moyennes de chaque pair de prélèvements réalisés dans la même configuration. Compte tenu des résultats très variés observés pour le naphthalène, ce composé a été mis à l'écart pour les calculs.

Dans le tableau suivant sont présentés les résultats obtenus.

	Papier Alu 1	Classique 1	Papier Alu 2	Classique 2	Papier Alu 3	Classique 3	Papier Alu 4	Classique 4
AC	2,6	3,3	13,5	5,5	2,5	2,7		
FLN	4,35	4,6	39	13	4,7	5,75	3,7	1,4
PHE	5,7	4	251	82,5	23,65	27,9	31	13,5
ANT								
FL	13,45	11,25	215	32	10,85	12,35	14,5	11,5
PY	6,95	4,65	28		2,1	2,55	2,6	2
B(a)A		3					1,6	
CHR	4,45	5,7					2,5	1,5
B(b)F	4,25	4,5						
B(k)F	3,25	5,5					0,5	
B(a)P							1	
D(a,h)A	2,7	4,7						
B(g,h,i)P	4,3	5,8						
In(1,2,3)P								
Total	52	57	546,5	133	43,8	51,25	57,4	29,9

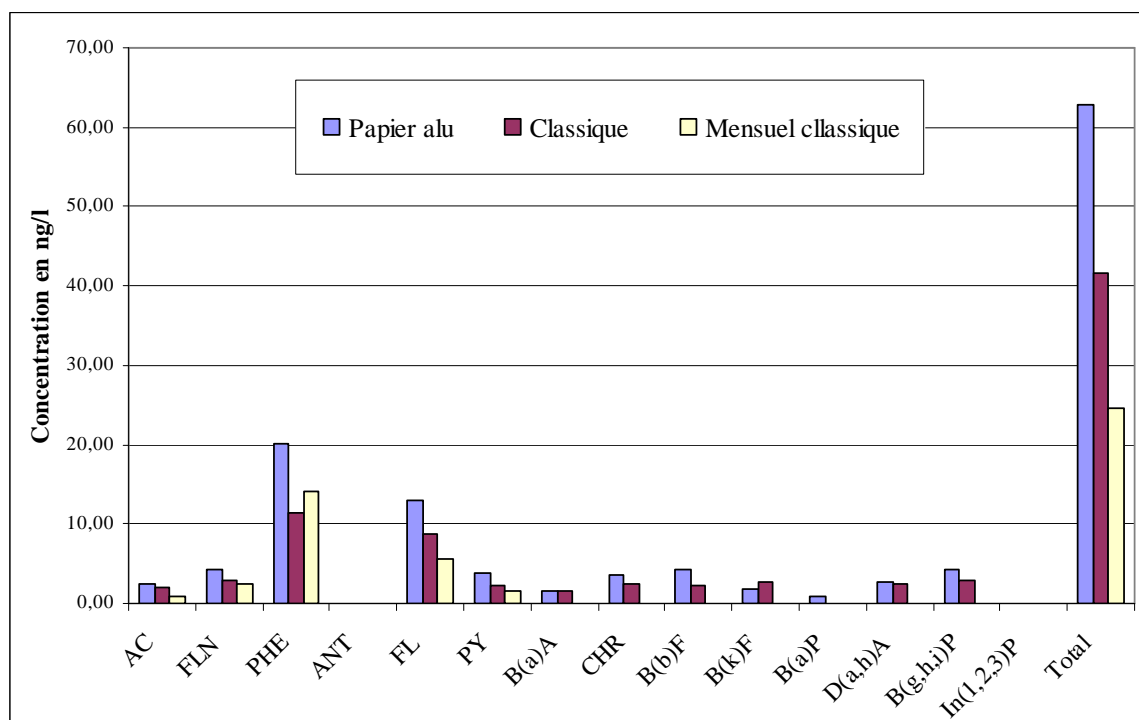
Tableau 16. Résultats hebdomadaires obtenus en ng/l avec des entonnoirs classiques et ceux recouverts de papier d'aluminium.

Les résultats les plus différents sont obtenus pour les prélèvements effectués la semaine 2. Lors de cette semaine seulement une douzaine de ml d'échantillon ont été récupérés ce qui a rendu l'analyse plus difficile et compte tenu de la présence possible d'interférents.

Si on compare la somme des HAP prélevés avec des entonnoirs recouverts de papier d'aluminium et des entonnoirs classiques, on n'observe pas d'écarts significatifs pour les semaines 1 et 3 (écarts de 0,9 et 0,85 respectivement) alors que pour la semaine 4 l'écart est important et de l'ordre de 1,9.

5.1.1.2 DUREE DU PRELEVEMENT

Nous avons comparé la moyenne obtenue avec les deux collecteurs équipés d'un entonnoir classique, qui sont restés durant un mois sur site, avec la moyenne mensuelle obtenue avec les prélèvements hebdomadaires (la semaine 2 a été écartée). Les résultats obtenus sont présentés dans le graphique suivant.



Graphique 3. Comparaison entre des prélèvements hebdomadaires et mensuels des HAP dans les dépôts en ng/l.

On observe, une nette différence entre les moyennes calculées avec des prélèvements hebdomadaires et celles calculées avec un prélèvement mensuel. Moins de la moitié des HAP sont détectés avec les prélèvements mensuels. L'écart observé est de 1,7 et ceci même sans tenir compte de la semaine 2.

5.1.2 DISCUSSION DES RESULTATS

Malheureusement, en ce qui concerne l'étude de stabilité, compte tenu du faible nombre d'échantillons, nous ne sommes pas en mesure de confirmer l'utilité d'utiliser des entonnoirs recouverts de papier d'aluminium afin de protéger l'échantillon déjà prélevé de la lumière.

Pour ce qui est de la durée de prélèvement, contrairement à ce qui est dit dans l'annexe IV de la directive, les prélèvements hebdomadaires et mensuels donnent des résultats très différents, ce qui rend l'utilisation des prélèvements mensuels impossible dans la configuration de prélèvement utilisée pour cette étude.

Des prélèvements mensuels pourraient être réalisés à condition d'utiliser des collecteurs plus appropriés et spécifiques à ce type de prélèvement : avec un système de réfrigération afin d'éviter des pertes par vaporisation, protégés de la lumière, etc...

Ces problématiques seront certainement abordées au sein du groupe CEN 21 qui sera chargé de préparer une norme pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts.

Les résultats obtenus lors des études réalisées durant ces deux années seront envoyés au CEN en tant que contribution de la France et pour information.

6. ETUDE SUR L'APPROCHE METHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DES SOURCES EMETTRICES DES HAP

L'obligation de faire des mesures autour des sources émettrices des HAP n'est pas très bien clarifiée dans la directive.

Celle-ci indique dans son annexe III, que pour mesurer la pollution atmosphérique à proximité des sources ponctuelles, le nombre de points de prélèvement devrait être calculé en tenant compte des densités d'émission, des schémas probables de répartition de la pollution de l'air ambiant et de l'exposition potentielle de la population.

De plus, les points de prélèvement choisis devraient permettre de contrôler l'application par les émetteurs concernés, des « meilleures méthodes disponibles » telles que définies à l'article 2, paragraphe 11, de la directive 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution.

La difficulté sur l'approche méthodologique à utiliser pour surveiller ce type d'émetteurs, réside sur le fait que, dans les articles 3 et 5 de cette directive, il est dit, que si la valeur cible définie pour le B(a)P est dépassée sur une zone ou agglomération, les causes du dépassement et en particulier les sources qui y ont contribué doivent être identifiées.

Les HAP étant émis par des nombreuses sources, seule la mise en place d'une approche méthodologique appropriée lors de la réalisation des campagnes de prélèvements autour des sources ponctuelles pourra aider à l'identification des sources pouvant être responsables d'un dépassement quelconque.

6.1 RETOUR D'EXPERIENCE DES ETUDES REALISEES DANS LE CADRE DU LCSQA

Entre 2002 et 2004, plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées en collaboration avec les AASQA présentes sur place, visant à couvrir des zones non couvertes par le programme pilote national de surveillance des HAP.

Différents sites répondant à une typologie et problématique différente ont ainsi été choisis, et des campagnes de courte durée (7 jours) ont été réalisées. Une partie des renseignements concernant les campagnes réalisées est présentée dans le tableau 17.

La totalité des résultats obtenus sont présentés dans les rapports LCSQA de l'année correspondante à la réalisation de la campagne de prélèvement, à l'exception de la dernière campagne réalisée en collaboration avec ASCOPARG et dont les résultats sont présentés dans le rapport Surveillance des HAP (rapport 1/2) de cette année.

Les campagnes qui ont été effectuées à proximité des sources ponctuelles et émettrices des HAP, sont représentées par des cases grisées sur le tableau.

Date	Typologie du site	Problématique	AASQA
05/04/02–02/04/02	Sub urbain	Fonderie aluminium	LIG'AIR
25/06/02–02/07/02	Trafic	Trafic + topographie	AIR APS
19/09/02–26/09/02	Fond rural	Fond rural	ORAMIP
22/10/02–29/10/02	Fond rural	Usine carbonisation de bois	ATMO Auvergne
24/09/03–01/10/03	Sub-urbain	Fonderie de fonte	ATMO Champagne Ardenne
11/06/04–18/06/04	Rural	Chaufferie au bois	ASPA
18/11/04–25/11/04	Rural	Chauffage domestique au bois	ASCOPARG

Tableau 17. Récapitulatif des campagnes de prélèvement effectuées sur des sites non couverts par le programme pilote HAP

La dernière campagne ne peut pas être considérée comme étant une source ponctuelle et de ce fait, ne peut pas être traitée de la même façon.

Lors de la réalisation des campagnes de prélèvement autour des sources ponctuelles, nous avons choisi d'une part, des émetteurs reconnus des HAP, et d'autre part, des émetteurs situés à proximité des habitations et donc de la population pouvant être exposée aux émissions.

Afin de choisir l'emplacement ou les emplacements les plus appropriés, nous avons travaillé en étroite collaboration avec les AASQA concernées, en étudiant les directions des vents dominants, la population potentiellement exposée, les études concernant l'émetteur déjà existantes au sein des AASQA, etc.

Pour toutes les campagnes de prélèvement réalisées, les AASQA concernées nous ont fourni les données concernant les roses des vents pour le site étudié et des données complémentaires importantes lors de la réalisation de la campagne, comme par exemple, les concentrations en NO_x, O₃, SO₂, etc, la température, vitesse et direction des vents...

La durée des campagnes était limitée par le temps et les moyens disponibles. Une semaine complète de prélèvement a été réalisée à chaque campagne afin de couvrir tous les jours de la semaine.

6.1.1 METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE MISES EN PLACE

6.1.1.1 SYSTEMES DE PRELEVEMENT

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

Des filtres en fibre de quartz (150 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) ont été utilisés.

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

6.1.1.2 METHODE ANALYTIQUE

La totalité des analyses a été réalisée à l'INERIS.

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

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

➤ Les HAP :

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

La limite de quantification préconisée dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 0,002 à 0,02 ng/m³, soit entre 1 et 15 ng/ml.

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

➤ Les HAP oxygénés :

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

La limite de quantification préconisée dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 2,5 à 8 ng/ml, soit entre 0,008 à 0,025 ng/m³.

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

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

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

6.1.2 BILAN DES RESULTATS OBTENUS

6.1.2.1 FONDERIE D'ALUMINIUM

Lors de la campagne réalisée en collaboration avec LIG'AIR autour d'une fonderie d'aluminium de première fusion, une grève qui a démarré au deuxième jour de la campagne nous a empêché de travailler dans des conditions optimales et propices à l'étude de l'influence de cette usine dans les concentrations des HAP observées.

Un seul site situé dans les vents dominants et sur un centre de loisirs avait été instrumenté pour cette campagne.

Malgré l'arrêt de l'usine par cause de grève, nous avons observé une légère différence entre le profil des HAP de la première journée et les autres. En effet le premier jour de prélèvement n'avait pas été perturbé par la grève, et les contributions des HAP marqueurs des émissions des fonderies, le B(b)F, le B(a)A et le B(a)P étaient plus élevées que pour les autres jours.

Dans la mesure où la fonderie avait seulement fonctionné le premier jour, nous avons conclu à une légère influence de cette industrie sur les concentrations des HAP mesurés ce jour. Néanmoins les concentrations ont été considérées faibles pour tous les HAP ainsi que pour le B(a)P, 0,57 ng/m³ pour le premier jour et 0,3 ng/m³ en moyenne.

Depuis, la IV^{ème} directive fille a été publiée et des seuils d'évaluation supérieur et inférieur ont été définis. Les concentrations en B(a)P observées sur ce site pour un mois d'avril sont proches du seuil d'évaluation inférieur et un dépassement de celui-ci n'est pas à exclure pour un fonctionnement normal de la fonderie.

Une approche différente et une campagne plus complète et plus ciblée en collaboration avec l'industriel, pourrait aider à éviter certains problèmes.

6.1.2.2 USINE DE CARBONISATION DE BOIS

Pour cette campagne nous avons travaillé avec ATMO Auvergne et l'INSERM de Clermont Ferrand qui voulait tester in-situ, des bio-marqueurs moléculaires modèle animal, pour la surveillance des HAP.

Pour information, cette campagne a donné lieu à un article rédigé par l'INSERM (« Drosophila melanogasterP-glycoprotein a membrane detoxification system towards aromatic polycyclic pollutants » Vaché C., Camares O., De Graeve F., Dastugue B., Meiniel A., Vauray C., Pellier S., Leoz-Garziandia E. et Bambad M.) qui sera publié en février 2006 dans le journal « Environmental Toxicology and Chemistry » et qui est présenté en annexe 5.

Trois sites avaient été instrumentés, un à l'usine elle-même, et deux autres en aval et en amont de l'usine sur des communes environnantes. Les concentrations moyennes obtenues lors de cette campagne sont présentées sur le tableau 18.

	Concentration totale (filtre + mousses) en ng/m ³		
	usine	Aval de l'usine	Amont de l'usine
NAP	6,59	2,89	0,89
AC	0,76	0,27	0,22
FLN	11,16	2,82	0,93
PHE	144,42	17,99	5,29
ANT	35,90	3,38	0,56
FL	52,77	6,15	1,50
PY	65,97	7,48	1,56
B(a)A	4,80	0,70	0,16
CHR	5,98	1,11	0,30
B(e)P	11,17	2,73	0,97
B(b)F	6,36	0,98	0,26
B(k)F	3,30	0,46	0,14
B(a)P	8,87	1,22	0,30
DB(ah)A	0,24	0,05	
B(ghi)P	10,63	1,02	0,26
IP	6,57	0,90	0,29
NAPal	5,13	0,89	0,28
FLNone	7,70	2,32	0,52
ANTqnone	6,66	2,24	0,86
PHEcaral	3,42	1,04	0,29

Tableau 18. Résultats obtenus autour d'une usine de carbonisation de bois

Contrairement à ce qui a été observé lors de la campagne effectuée autour de la fonderie d'aluminium, les concentrations mesurées pour le B(a)P sur le site de l'usine et sur le site en aval de l'usine sont loin d'être négligeables et dépassent la valeur cible préconisée par la directive.

Sachant que la commune située en aval de l'usine compte environ quelques centaines d'habitants et que les concentrations mesurées en B(a)P sont proches de celles observées sur des sites urbains voire des sites trafic des grandes villes de France, des mesures avaient été prises par la DRIRE Auvergne, et l'exploitant avait effectué des mesures d'expositions des travailleurs, qui se sont avérées rassurantes.

En ce qui concerne les concentrations observées dans l'environnement, l'exploitant avait fait une demande d'extension à la DRIRE et sa demande d'autorisation d'exploitation devait être revue. Lors de son extension, un nouveau système limitant l'émission des fumées lors du chargement du four devait être mis en place.

Nous n'avons pas eu depuis d'informations concernant l'extension de l'usine ni de la réalisation des nouvelles campagnes de prélèvement.

Lors de cette étude nous avons constaté, la difficulté à approcher cette problématique qui doit également tenir compte de l'avis des exploitants, de la DRIRE et des populations environnantes, en essayant toujours de trouver le meilleur compromis.

Néanmoins, suite aux résultats obtenus, ce type d'émetteur devrait faire l'objet d'une surveillance appropriée afin d'identifier des possibles « hot-spots » liés à ce type d'activité.

6.1.2.3 FONDERIE DE FONTE

Pour cette campagne nous avons travaillé en collaboration avec ATMO Champagne Ardenne, et nous avons réalisé des prélèvements autour d'une fonderie de fonte de deuxième fusion.

Deux sites ont été instrumentés. Le premier, chez un particulier qui s'était déjà plaint au sujet des particules noirâtres retombées sur son mobilier de jardin, et situé au Nord-Est de l'entreprise, et le second, dans un collège situé au Sud-Est de l'entreprise et séparé de la fonderie par un terrain de sport et un canal.

Lors de cette campagne les vents étaient majoritairement du Nord-Est, alors que les vents dominants pour la période de l'année dans laquelle la campagne a eu lieu, devaient provenir normalement des secteurs Sud-Ouest (vents les plus forts) ainsi que de l'Est- Sud-Est (vitesse <5m/s). De ce fait, les deux sites instrumentés n'ont pas été sous l'influence des vents en provenance de l'usine.

De plus, compte tenu des faibles vitesses de vent observées durant la campagne ($v < 2$ m/s), nous n'avons pas observé d'effet panache.

Les concentrations mesurées lors de cette campagne étaient faibles (0,35 et 0,26 ng/m³ de B(a)P en moyenne sur le site du collège et chez l'habitant respectivement) et comparables aux concentrations observées dans certaines zones urbaines ou péri-urbaines sur la même période. Les faibles différences observées entre les deux sites n'étant pas révélatrices d'une influence spécifique marquée.

Lors de cette campagne nous avons mis en évidence les limites des campagnes de courte durée. En effet, même si les sites de prélèvement sont choisis en fonction des vents dominants, il se peut que durant les 7 jours de prélèvement les vents ne soient pas favorables à l'étude de l'influence des émissions de l'usine et que les concentrations mesurées soient représentatives d'une pollution plus classique en zone peri-urbaine, telle que la pollution automobile.

6.1.2.4 CHAUFFERIE AU BOIS

Pour la réalisation de cette campagne nous nous sommes rapprochés de l'ASPA qui nous a proposé de faire des mesures autour d'un bâtiment public équipé d'une chaufferie au bois qui comprenait un système dépoussiéreur constitué de quatre cyclones.

Trois sites ont été instrumentés en fonction des vents dominants. Du fait qu'une autre petite industrie (il s'agissait d'une cartonnerie) se trouvait en amont de la chaufferie, le premier point de prélèvement a été placé en amont de cette usine et de la chaufferie afin d'avoir un point zéro non influencé. Le second point a été placé à proximité du bâtiment équipé de la chaufferie, et le troisième en aval de cette dernière.

Lors de cette campagne, les conditions météorologiques ont été légèrement défavorables avec quelques épisodes de pluie. Au contraire, la direction des vents était favorable à la source étudiée, mais les vitesses enregistrées étant très faibles (< 2 m/s), nous n'avons pas observé d'effet de panache.

Les concentrations en B(a)P mesurées sur les trois sites étaient similaires et très faibles (0,03, 0,04 et 0,03 ng/m³ pour les sites en amont, sur la chaufferie et en aval respectivement). Les valeurs rencontrées étaient représentatives d'un site de fond pour lequel on pouvait soupçonner une légère influence de sources d'émissions automobiles, mais aucune influence de la chaufferie.

Une fois de plus, on constate que les campagnes de courte durée ne permettent pas d'appréhender la problématique correctement.

6.1.2.5 BILAN SUR LA MESURE DES HAP OXYGENES

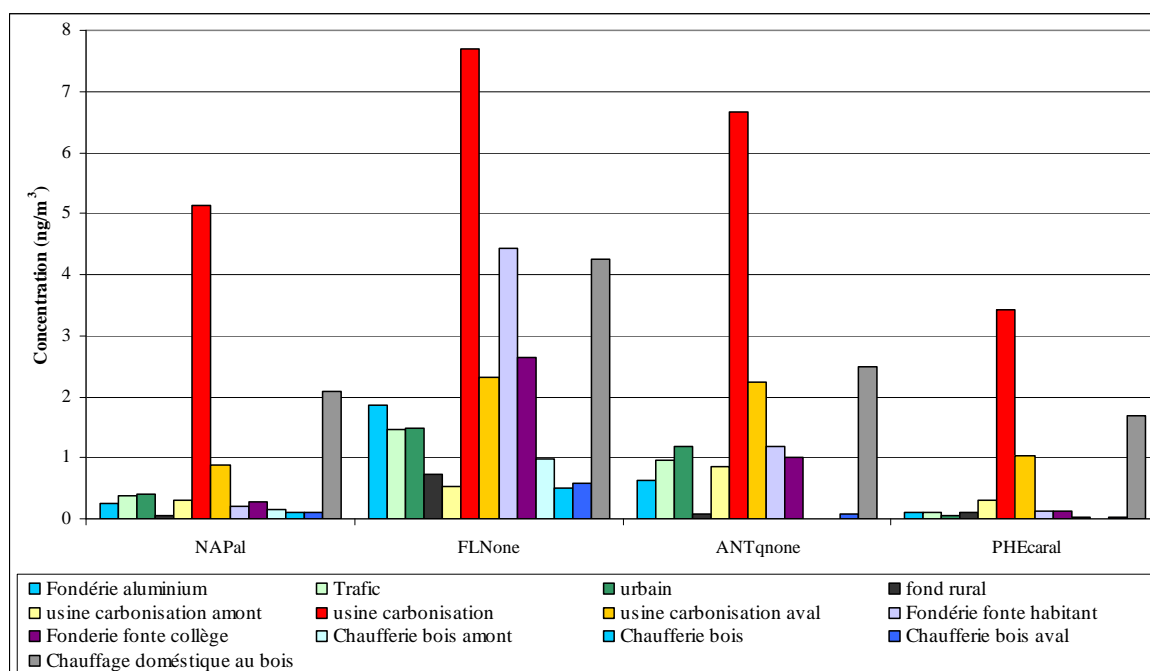
En 2002, nous avons commencé à mesurer systématiquement 4 HAP oxygénés sur toutes nos campagnes. Ces quatre HAP oxygénés avaient été mis en évidence à des fortes concentrations lors des essais réalisés sur des particules diesel et dans l'air ambiant (rapport LCSQA, convention 19/97 de 1998).

Par leur mesure, nous voulions d'une part connaître les teneurs de ces composés sur différents environnements, et d'autre part, nous voulions voir s'ils pouvaient s'avérer être des traceurs d'une source quelconque. Sachant que l'origine de ces composés est double (primaire et secondaire par réaction dans l'atmosphère avec des gaz oxydants) l'étude des profils des HAP en fonction des sites étudiés mais également des conditions météorologiques appropriées à la formation des composés secondaires, leur étude devait nous fournir des informations intéressantes quant à l'origine de l'aérosol prélevé.

Nous avons pu constater que les quatre HAP oxygénés étudiés se trouvent majoritairement en phase gazeuse ($> 70\%$) et que leurs concentrations varient, tout comme pour les HAP, en fonction de la typologie du site. Le graphique 4 montre les concentrations obtenues pour ces 4 HAP oxygénés sur les différents sites qui ont fait l'objet des campagnes d'une semaine.

On constate que pour tous les sites confondus, le composé majoritaire est la fluorenone suivie de l'antraquinone.

Très peu des données existent dans la littérature afin de pouvoir confronter et comparer les résultats obtenus. Néanmoins, les concentrations les plus fortes sont observées sur les sites de l'usine de carbonisation de bois et sur le site influencé par le chauffage domestique au bois (graphique 4). L'origine primaire de l'aérosol paraît alors évident compte tenu de la typologie des sites et de la période de l'année dans laquelle les prélèvements ont eu lieu.



Graphique 4. Concentrations moyennes observées pour les HAP oxygénés en ng/m^3

En ce qui concerne le site situé chez l'habitant autour de la fonderie de fonte, des concentrations importantes en fluorenone ont été mesurées. Les résultats des mesures de direction et vitesse des vents et des HAP sur le même site ayant écarté une influence de l'usine sur ce site, on peut imaginer une formation secondaire de ce composé et donc un aérosol prélevé déjà vieilli.

La mesure de ces composés peut s'avérer complémentaire et permettrait de mieux répondre aux questions que l'on pourra se poser sur l'origine des HAP mesurés.

Une thèse est en cours à l'INERIS sur l'étude des dérivés nitrés et oxygénés des HAP. Elle sera finalisée en juillet 2006 et nous espérons qu'elle nous donnera des informations intéressantes entre autres sur :

- L'origine primaire et/ou secondaire de ces composés, et de ce fait, des orientations concernant les HAP nitrés ou oxygénés qu'il faudra mesurer pour accéder à cette information
- L'identification des composés secondaires issus de la réaction du B(a)P dans l'air et/ou sur les filtres de prélèvements
- La répartition granulométrique de ces composés et donc leurs effets potentiels sur la santé.

Les résultats obtenus durant cette thèse feront l'objet d'une note de synthèse qui sera présentée dans le rapport LCSQA de l'année prochaine.

6.1.3 CONCLUSION SUR LES ETUDES REALISEES

Le choix de réalisation de campagnes de courte durée avait été fait comme étant le seul moyen d'étudier un grand nombre de sites et afin de donner des ordres de grandeurs des concentrations en HAP. Malgré ces contraintes, nous avons toujours essayé de bien définir le cadre de la campagne en tenant compte des paramètres suivants :

- Choix des sites de prélèvement
- Proximité des habitations
- Etude des émetteurs potentiels des HAP
- Choix de la période de prélèvement ...

Ce choix s'est avéré non pertinent pour les cas les plus compliqués (émetteurs situés à proximité des zones urbaines...), et même le respect des paramètres définis plus haut n'a pas pu aider à l'interprétation des données ni à répondre aux objectifs fixés.

Dans le cas des prélèvements effectués autour de l'usine de carbonisation de bois, les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des fortes concentrations en HAP dans les communes environnantes et des mesures ont été prises par l'exploitant.

Il est clair que tous les cas étudiés ne conduisent pas des conclusions aussi évidentes que celui de l'usine de carbonisation et qu'il faut changer la méthodologie utilisée, surtout si on veut pouvoir répondre aux exigences de la directive et identifier les responsables des dépassements des seuils.

6.2 PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE POUR UNE NOUVELLE APPROCHE

Dans ce chapitre on veut identifier les paramètres sur lesquelles il faudra se concentrer dès l'année prochaine afin de pouvoir proposer dans le groupe de travail sur les polluants visés par la IV^{ème} directive une nouvelle approche pour appréhender la problématique des sources ponctuelles des HAP.

6.2.1 IDENTIFICATION DES SOURCES EMETTRICES

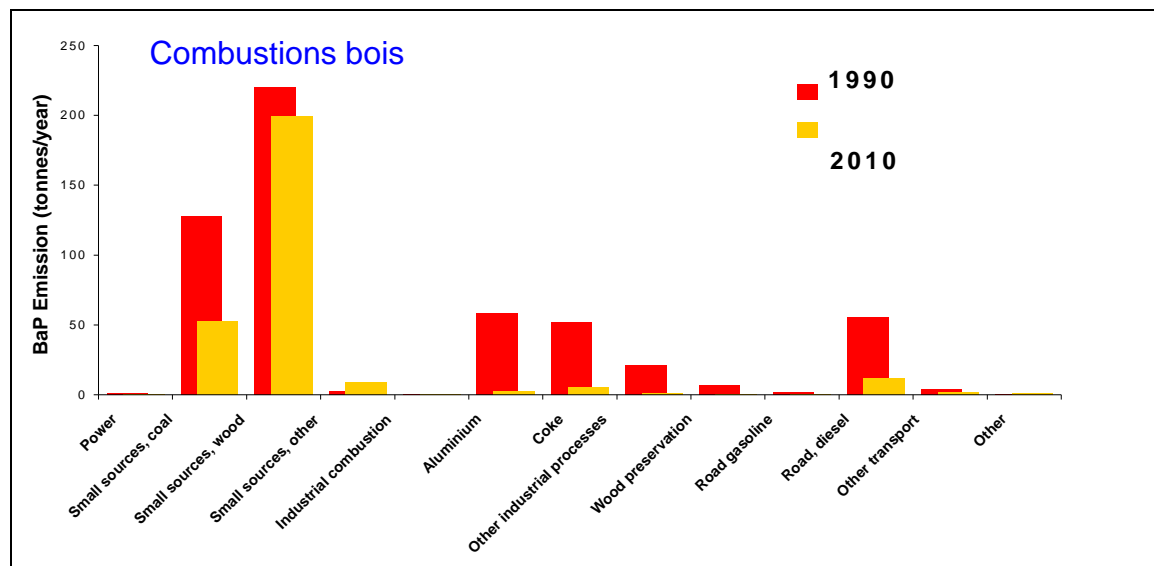
La plupart des inventaires d'émissions sont réalisés en tenant compte de la somme des HAP suivants (Borneff six) :

Benzo(a)pyrène (B(a)P), Benzo(b)fluoranthène (B(b)F), Benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P), Benzo(k)fluoranthène (B(k)F), Fluoranthène (FL) et Indéno(cd-123)pyrène (IP)

Les HAP « en gras » sont également pris en compte dans les inventaires UN/ECE (POP protocol). Dans tous les cas le B(a)P fait partie des HAP mesurés.

Afin d'identifier les émetteurs potentiels des HAP, il faudra recouper les informations existantes aussi bien au niveau français qu'europpéen.

Dans le graphique 5, on peut observer les émissions de BaP par type de source, prévues pour 2010 et comparées à celles de 1990, pour l'Europe (source : Economic evaluation of air quality targets for PAHs, draft final report, for European Commission DG Environment, january 2001. AEA Technology).



Graphique 5. Comparaison entre les émissions de B(a)P en 1990 et celles prévues pour 2010

La source majoritaire aussi bien en 1990 et 2010 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.

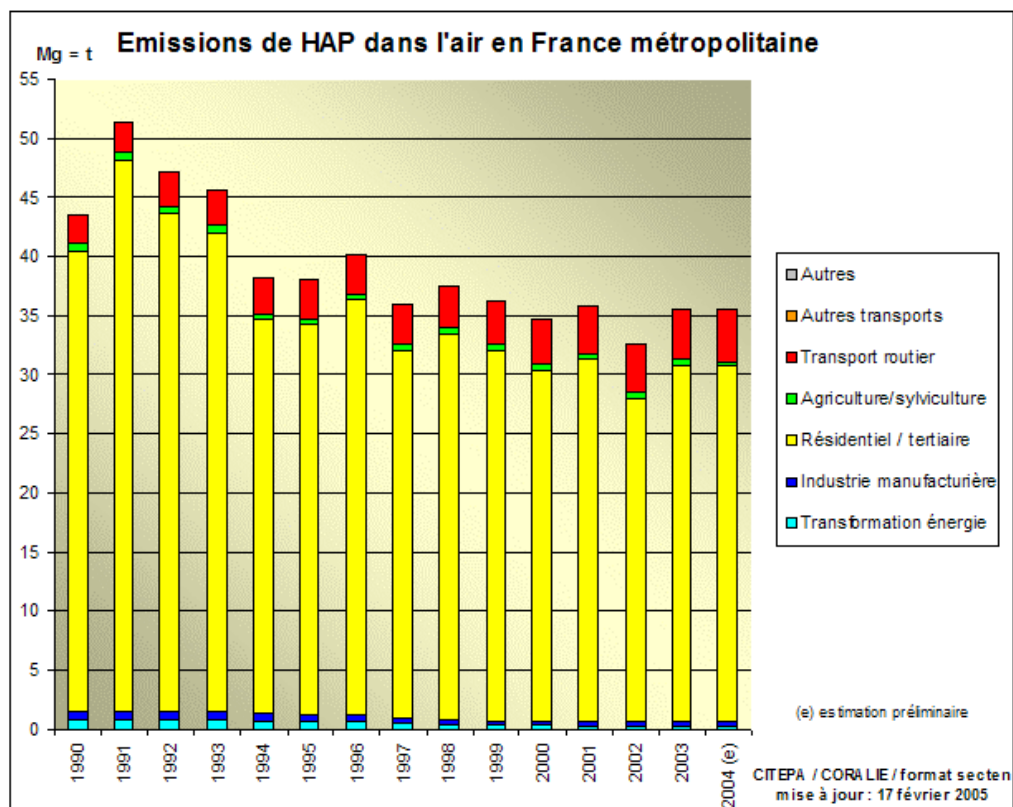
La plus grande diminution concerne les sources industrielles. Il faut tenir compte du fait que pour effectuer le calcul des prévisions, il a été supposé que toutes les mesures de réduction des émissions ont été mises en œuvre en 2010, comme par exemple : la directive IPPC et le protocole UN/ECE POP...

En ce qui concerne les émissions françaises, dans le graphique 6 sont présentées les émissions annuelles des HAP en France (source CITEPA) en fonction des secteurs d'activité.

On observe, que comme pour les prévisions d'AEA technology, la source résidentiel/tertiaire est majoritaire, suivie du transport routier puis de l'industrie (manufacturière ou transformation d'énergie).

Les sources ponctuelles ou industrielles des HAP sont donc minoritaires par rapport à la source résidentielle qui ne peut pas être considérée comme source ponctuelle au sein de la définition de l'annexe III de la directive.

Ce type de sources doit relever plus d'un traitement en tant que source diffuse et fait partie intégrante des sources responsables des concentrations en HAP pouvant être mesurées dans des sites de fond urbain ou péri-urbain, voire rural.



Graphique 6. Emissions des HAP dans l'air en France (CITEPA).

Si on s'intéresse aux sources strictement industrielles ou ponctuelles, le MEDD a établi un inventaire des principales émissions atmosphériques d'origine industrielle en France pour certains polluants dont les HAP.

La collecte des données est effectuée auprès des divers services des installations classées et sur la base de seuils de flux propres à chaque paramètre. De ce fait, seulement les établissements soumis à réglementation d'autosurveillance apparaissent. Cet inventaire est donc loin d'être exhaustif mais peut donner une idée sur la localisation des gros émetteurs.

Dans le tableau suivant sont présentés les secteurs classés par le MEDD en tant qu'émetteurs des HAP avec un flux annuel supérieur ou égal à 50 Kg.

Code ICPE	Secteur industriel	Nb d'établissements	Flux 2002, en Kg
D	Chimie, parachimie, pétrole	4	85674
H	Mécanique, traitement de surfaces	2	85000
F	Industries extractives	1	6817
J	Sidérurgie, métallurgie, coke	4	3960
K	Déchets et traitements	1	880
I	Energie	2	269

Tableau 19. Flux des HAP en France par secteurs industriels

Il s'agit notamment des industries mettant en jeu des procédés de combustion dégradés et travaillant ou produisant du carbone.

Ce type d'inventaire et de classement peut donner des informations intéressantes mais pas exhaustives. Il sera nécessaire de se rapprocher des DRIRE de chaque région pour avoir connaissance des possibles émetteurs non répertoriés.

Ces besoins ont déjà été identifiés lors de la première réunion du GT polluants de la IV^{ème} directive fille qui s'est tenu au MEDD le 27 septembre 2005. Un point sur l'avancement sur ce sujet sera effectué lors de la prochaine réunion du GT prévue le 28 mars 2006.

Lors de cette réunion nous essaierons de recouper les informations obtenues auprès des différents acteurs avec l'expérience déjà acquise dans le domaine par nos équipes travaillant à l'émission, comme par exemple :

- Procédés les plus générateurs des HAP
- Type de HAP émis : gazeux ou particulaires...

6.2.2 AUTRES

Lors des prochaines réunions du GT polluants visés par la IV^{ème} directive fille seront identifiés et discutés les paramètres les plus importants qu'il faudra prendre en compte lors de la mise en place d'une surveillance des sources ponctuelles.

Il s'agit entre autres de :

- La présence d'autres émetteurs ponctuels
- La présence d'émetteurs diffus : véhicules, chauffage domestique, etc...
- La période de l'année la plus appropriée : l'hiver les sources attribuée au secteur « résidentiel » sont beaucoup plus importantes que les sources industrielles et pourraient interférer
- L'existence ou non des mesures à la cheminée sur le site à surveiller : dans ce cas l'utilisation d'une modélisation adaptée pourrait donner des informations intéressantes...
- Les contacts existants entre la DRIRE et l'industriel...

Nous espérons avoir mis en évidence quelques problèmes lors de l'étude des HAP autour des sources ponctuelles qui pourront aider le GT et le LCSQA afin de proposer une méthodologie adaptée à la surveillance de ce type de sources.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Brochure du programme P.O.V.A.	4
Annexe 2	Résultats de la campagne de Chamonix (février 2005)	4
Annexe 3	Résultats de la campagne de Gennevilliers (juillet 2005)	5
Annexe 4	Abstract de l'article soumis à ES&T	1
Annexe 5	Article accepté dans « Environmental Toxicology and Chemistry »	29
Annexe 6	Travaux prévus pour 2005 (fiche technique)	3

ANNEXE 1

Brochure du programme PO.V.A.

ANNEXE 2

Résultats de la campagne de Chamonix (février 2005)

- Avec, N : nuit, J : jour
- Les résultats de la phase gazeuse pour les échantillons du LCE n'ont pas été communiqués.

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2	LCE	LCE DENU
N1	6,77	7,25	7,11	6,37	6,83	12,57	5,27
J2	6,56	6,72	7,68	6,36	6,33	5,86	8,21
N2	6,67	5,46	5,80	6,32	6,46	5,51	7,44
J3	6,63	7,50	6,51	8,13	6,71	10,33	8,03
N3	7,28	7,48	8,44	9,69	10,38	15,20	7,09
J4	10,27	9,32	4,81	10,07	10,98	14,26	13,93
N4	6,29	7,79	7,86	7,76	10,76	10,23	11,12
J5	12,38	8,82	12,26	11,08	9,80	9,83	18,09
N5	5,73	8,25	11,17	6,21	8,35	6,21	6,89
J6	8,01	12,89	8,32	12,72	11,39	14,22	13,40
N6	10,50	12,30	13,98	16,14	11,82	16,32	10,94
J7	3,77	5,07	4,64	4,48	4,27	8,22	5,38
N7	7,48	10,15	10,66	6,10	8,11	11,74	14,26

Tableau 1. Phase particulaire des HAP en ng/m³

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2
N1	38,30	14,84	21,54	15,07	19,85
J2	25,84	11,57	16,55	8,78	11,45
N2	25,38	14,92	10,28	14,32	13,18
J3	17,76	8,07	13,84	11,15	6,71
N3	26,42	12,92	10,70	12,78	13,54
J4	20,78	20,73	18,49	11,77	13,99
N4	20,68	16,18	17,75	17,03	16,54
J5	28,17	20,74	21,17	9,91	12,99
N5	16,84	12,84	7,48	13,66	13,83
J6	28,66	15,40	22,03	12,13	14,87
N6	46,43	34,82	34,82	26,81	25,92
J7	17,14	20,74	17,36	2,50	8,43
N7	29,02	28,77	25,15	32,75	19,42

Tableau 2. Phase gazeuse des HAP en ng/m³

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2	LCE	LCE DENU
N1	0,14	nd	nd	nd	nd	0,28	0,32
J2	0,24	nd	nd	nd	nd	0,16	0,27
N2	0,20	0,44	0,39	0,32	0,43	0,16	0,33
J3	0,31	0,42	0,19	0,79	0,56	0,14	0,33
N3	0,38	0,59	0,41	0,67	0,96	0,31	nd
J4	0,29	0,26	0,27	0,38	0,99	0,20	0,49
N4	0,02	0,11	0,08	0,67	0,91	0,12	0,57
J5	0,36	0,59	0,59	0,88	0,34	0,17	0,79
N5	0,11	0,55	0,22	0,47	0,60	0,19	0,35
J6	0,02	0,24	0,38	0,16	0,34	0,20	0,65
N6	0,03	nd	nd	nd	0,22	0,21	0,49
J7	0,01	nd	0,11	nd	nd	0,06	0,12
N7	0,02	nd	nd	0,29	nd	0,18	0,69

Tableau 3. Benzo(a)pyrène en ng/m³

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2	LCE	LCE DENU
N1	0,31	0,53	0,51	0,62	0,66	0,52	0,41
J2	0,41	0,41	0,49	0,52	0,52	0,27	0,27
N2	0,43	0,12	0,14	0,62	0,59	0,25	0,44
J3	0,47	0,53	0,42	0,50	0,18	0,28	0,37
N3	0,68	0,70	0,79	0,94	1,06	0,78	0,50
J4	0,62	0,65	0,38	0,90	1,07	0,66	0,68
N4	0,29	0,59	0,54	0,66	1,05	0,53	1,01
J5	0,89	0,66	0,91	0,93	0,82	0,45	1,16
N5	0,43	0,72	0,58	0,63	0,79	0,38	0,53
J6	0,23	0,83	0,76	1,00	0,91	0,56	0,63
N6	0,43	0,82	0,85	1,33	1,03	0,82	0,88
J7	0,11	0,30	0,31	0,34	0,33	0,31	0,22
N7	0,26	0,69	0,72	0,59	0,71	0,58	1,20

Tableau 4. Benzo(a)anthracène en ng/m³

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2	LCE	LCE DENU
N1	0,43	0,63	0,60	0,61	0,67	0,52	0,42
J2	0,64	0,75	0,83	0,83	0,81	0,44	0,78
N2	0,49	0,57	0,57	0,64	0,61	0,36	0,54
J3	0,59	0,71	0,71	0,90	0,73	0,61	0,62
N3	0,61	0,62	0,72	0,83	0,86	0,88	0,00
J4	0,89	0,94	0,42	1,07	1,05	0,94	0,95
N4	0,36	0,65	0,63	0,65	0,85	0,62	0,87
J5	1,00	0,86	1,12	1,20	1,07	0,76	1,62
N5	0,41	0,84	1,09	0,59	0,83	0,49	0,61
J6	0,39	1,17	0,68	1,49	1,37	1,10	1,26
N6	0,35	0,91	0,93	1,15	0,97	0,94	0,87
J7	0,20	0,46	0,45	0,48	0,48	0,52	0,39
N7	0,25	0,579	0,60	0,37	0,51	0,46	0,77

Tableau 5. Benzo(ghi)perylène en ng/m³

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2
N1	0,90	1,12	1,13	1,10	1,22
J2	0,78	0,96	1,02	0,97	0,97
N2	0,75	0,78	0,78	0,92	0,90
J3	0,73	0,92	0,84	1,01	0,94
N3	0,96	0,96	1,18	1,30	1,31
J4	1,12	1,12	0,52	1,39	1,25
N4	0,75	1,14	1,10	1,00	1,25
J5	1,40	1,01	1,33	1,47	1,45
N5	0,66	1,19	1,34	0,87	1,09
J6	0,76	1,53	1,06	1,81	1,57
N6	1,20	1,66	1,74	2,18	1,80
J7	0,39	0,61	0,67	0,68	0,68
N7	0,71	1,18	1,19	0,83	1,09

Tableau 6. Benzo(e)pyrène en ng/m³

(ng/m ³)	DA-80	PART 1	PART 2	SCRUBBER 1	SCRUBBER 2
N1	3,85	2,49	2,50	nd	2,50
J2	2,21	nd	2,48	nd	nd
N2	3,74	nd	nd	2,51	nd
J3	2,31	nd	2,50	nd	nd
N3	3,45	nd	5,00	nd	nd
J4	3,45	4,99	nd	nd	nd
N4	3,92	2,49	2,50	nd	2,51
J5	3,61	2,50	2,50	nd	nd
N5	3,23	2,49	5,00	nd	nd
J6	4,09	4,99	5,00	nd	nd
N6	4,38	4,99	5,00	5,00	nd
J7	2,76	2,49	2,50	nd	nd
N7	6,09	2,73	5,14	nd	nd

Tableau 7. HAP oxygénés particulaires en ng/m³

ANNEXE 3

Résultats de la campagne de Gennevilliers (juillet 2005)

PARTISOL 1	12/07/2005		18/07/2005		19/07/2005		20/07/2005		21/07/2005		25/05/05	
	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse
(ng/m ³)												
Naphtalène	nd	1,13	nd	0,50	nd	1,51	nd	1,04	nd	1,71	nd	0,88
Acénaphène	nd	1,38	nd	0,55	nd	0,75	nd	0,83	nd	1,75	nd	0,46
Fluorène	nd	3,21	nd	1,92	nd	1,76	nd	2,00	0,02	3,21	nd	1,13
Phénanthrène	nd	6,00	0,06	3,92	nd	2,97	nd	3,58	0,09	5,29	0,08	2,88
Anthracène	nd	0,20	nd	0,11	0,01	0,08	nd	0,11	nd	0,13	nd	0,08
Fluranthène	nd	2,46	0,05	1,58	nd	1,13	nd	1,21	0,08	1,38	0,06	1,21
Pyrène	nd	1,21	nd	0,71	nd	0,43	nd	0,54	nd	0,58	nd	0,58
B(a)A	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
Chrysène	nd	0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
B(j)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(e)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(b)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(k)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(a)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
D(a,h)A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(g,h,i)P	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ind(1,2,3,c,d)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Coronène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-naphtaldéhyde	nd	nd	nd	nd	nd	1,09	nd	1,08	nd	1,00	nd	nd
9-fluorénone	nd	1,83	nd	1,13	nd	nd	nd	0,79	nd	1,08	nd	0,71
Antraquinone	nd	nd	nd	nd	nd	3,39	nd	2,08	nd	1,96	nd	1,92
Phénanthrène 9-carboxaldéhyde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,46	nd	1,58	nd	nd

PARTISOL 2 (ng/m ³)	12/07/2005		18/07/2005		19/07/2005		20/07/2005		21/07/2005		25/07/05	
	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse
Naphtalène	nd	0,96	nd	0,46	nd	0,58	nd	0,87	nd	2,17	nd	0,79
Acénaphène	nd	1,42	nd	0,38	nd	0,63	nd	0,62	nd	2,00	nd	0,50
Fluorène	nd	3,21	nd	1,29	nd	1,34	nd	1,54	nd	3,62	nd	1,04
Phénanthrène	nd	5,71	nd	3,25	nd	2,21	nd	2,75	0,09	5,21	nd	2,67
Anthracène	nd	0,19	nd	0,10	nd	0,05	nd	0,08	nd	0,13	nd	0,07
Fluranthène	nd	nd	nd	1,38	nd	1,00	nd	0,92	0,04	1,37	nd	1,17
Pyrène	nd	1,21	nd	0,63	nd	0,39	nd	0,42	nd	0,54	nd	0,62
B(a)A	nd	0,04	nd	0,02	nd	0,01	nd	0,02	nd	0,02	nd	0,03
Chrysène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	nd
B(j)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(e)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(b)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(k)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(a)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
D(a,h)A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(g,h,i)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ind(1,2,3,c,d)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Coronène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-naphtaldéhyde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,00	nd	0,83	nd	nd
9-fluorénone	nd	1,67	nd	0,92	nd	nd	nd	1,42	nd	0,87	nd	nd
Antraquinone	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,46	nd	nd
Phénanthrène 9-carboxaldéhyde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

SCRUBBER1	12/07/2005		18/07/2005		19/07/2005		20/07/2005		21/07/2005		25/07/05	
	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse
(ng/m ³)												
Naphtalène	nd	0,83	nd	0,71	nd	0,63	nd	0,71	nd	1,04	nd	0,83
Acénaphène	nd	0,96	nd	0,42	nd	0,31	nd	0,46	nd	0,83	nd	0,50
Fluorène	nd	2,46	nd	1,63	nd	0,81	nd	1,21	nd	1,58	nd	0,96
Fréranthène	nd	5,04	nd	3,08	0,05	1,88	nd	2,67	0,08	2,75	nd	2,33
Anthracène	nd	0,12	nd	0,03	nd	0,02	nd	0,02	nd	0,02	nd	0,02
Fluranthène	nd	2,50	nd	1,08	nd	0,79	nd	1,42	0,06	0,83	nd	1,04
Pyène	nd	0,58	nd	0,20	nd	0,13	nd	0,17	nd	0,16	nd	0,23
E(a)A	nd	0,02	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01
Chrysène	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(j)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
E(e)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(b)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(k)F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
E(a)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
D(a)A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(ghi)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ind(1,2,3cd)P	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Coronène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-naphtaldéhyde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9-fluorène	nd	8,75	nd	1,58	nd	1,00	nd	0,67	nd	1,54	nd	0,92
Anthraquinone	nd	3,42	nd	nd	nd	2,59	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fréranthène-9-carboxaldéhyde	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

SCRUBBER2	12/07/2005		18/07/2005		19/07/2005		20/07/2005		21/07/2005		25/07/05	
	Filtere	Musse	Filtere	Musse	Filtere	Musse	Filtere	Musse	Filtere	Musse	Filtere	Musse
(ng/n3)												
Naphtalène	rd	0,88	rd	0,58	rd	0,54	rd	0,75	rd	2,13	rd	0,88
Acénaphtène	rd	1,00	rd	0,35	rd	0,28	rd	0,46	rd	1,25	rd	0,58
Fluorène	rd	2,50	rd	1,46	0,01	0,84	rd	1,29	rd	2,38	rd	1,09
Phénanthène	rd	4,38	0,05	2,96	0,07	1,59	0,07	2,50	rd	3,71	rd	2,71
Anthracène	rd	0,10	rd	0,02	rd	0,01	rd	0,02	rd	0,02	rd	0,02
Fluoranthène	rd	2,13	rd	1,13	rd	0,63	0,03	0,63	rd	0,88	rd	1,00
Pyrene	rd	0,54	rd	0,06	rd	0,07	rd	0,12	rd	0,13	rd	0,18
B(a)A	rd	0,03	rd	0,02	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
Chrysène	rd	0,02	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
B(b)F	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
B(e)P	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
B(b)F	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
B(k)F	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
B(a)P	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
D(a)A	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
B(ghi)P	0,01	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
Ind(1,2,3cd)P	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
Coronène	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd
1naphtaldéhyde	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	0,92	rd	1,25	rd	rd
9fluorène	rd	6,89	rd	1,46	rd	0,59	rd	0,79	rd	1,46	rd	1,63
Atraquinone	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	3,05	rd	2,75
Phénanthène9carboxaldéhyde	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	rd	1,04	rd	rd

DA-80	12/07/2005		18/07/2005		19/07/2005		20/07/2005		21/07/2005		25/07/05	
(ng/m ³)	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse	Filtre	Mousse
Naphtalène	0,020	0,045	0,059	0,034	nd	0,036	0,022	0,030	0,045	0,058	0,037	0,086
Acénaphène	0,002	0,078	0,000	0,032	0,001	0,032	0,001	0,034	0,003	0,078	0,001	0,067
Fluorène	0,004	0,540	0,005	0,184	0,001	0,266	0,002	0,226	0,006	0,435	0,003	0,379
Phénanthrène	0,052	3,984	0,042	1,811	0,012	1,665	0,021	2,242	0,050	4,037	0,033	2,349
Anthracène	0,005	0,149	0,005	0,047	0,001	0,034	0,002	0,070	0,006	0,089	0,006	0,051
Fluranthène	0,102	1,818	0,061	1,056	0,022	0,700	0,029	0,888	0,073	1,310	0,051	0,920
Pyrène	0,078	3,024	0,050	1,527	0,020	1,561	0,029	1,489	0,030	2,658	0,048	1,693
B(a)A	0,062	0,067	0,027	0,025	0,014	0,030	0,016	0,035	0,031	0,057	0,023	0,041
Chrysène	0,097	0,046	0,049	0,033	0,029	0,022	0,031	0,022	0,068	0,041	0,058	0,031
B(j)F	0,040	0,004	0,031	nd	0,012	nd	0,014	nd	0,025	0,000	0,023	nd
B(e)P	0,117	0,016	0,082	0,003	0,030	0,005	0,031	0,007	0,072	0,012	0,071	0,006
B(b)F	0,109	0,012	0,085	0,003	0,032	0,004	0,034	0,026	0,079	0,010	0,065	0,005
B(k)F	0,040	0,004	0,029	0,001	0,010	0,002	0,012	0,004	0,025	0,005	0,021	0,001
B(a)P	0,058	0,006	0,047	nd	0,017	0,001	0,021	0,002	0,041	0,004	0,033	0,002
D(a,h)A	0,005	0,001	0,004	nd	0,002	nd	0,002	nd	0,003	nd	0,003	nd
B(g,h,i)P	0,073	0,007	0,076	0,000	0,036	0,001	0,039	nd	0,076	0,000	0,075	0,003
Ind(1,2,3,c,d)P	0,088	0,006	0,072	nd	0,027	0,002	0,032	0,002	0,061	0,003	0,062	0,002
Coronène	0,045	0,003	0,045	nd	0,022	0,001	0,025	nd	0,046	0,002	0,048	0,001
1-naphtaldéhyde	0,000	0,225	nd	0,098	nd	0,125	nd	0,132	0,000	0,275	0,000	0,192
9-fluorénone	0,035	0,900	0,032	0,618	nd	0,479	nd	0,468	0,042	0,894	0,037	0,541
Antraquinone	0,072	0,544	0,118	0,475	0,065	0,208	0,049	0,246	0,186	0,434	0,089	0,256
Phénanthrène 9-carboxaldéhyde	0,036	0,169	0,070	nd	0,036	nd	0,031	nd	0,078	nd	0,047	nd

ANNEXE 4

« Abstract » de l'article présenté à ES&T

Field comparison of PAH measurements using a low flow denudeur device and conventional sampling systems

Goriaux Mathieu, Jourdain Bruno, Wortham Henri, Temime Brice

Laboratoire Chimie et Environnement, Université de Provence, Case 29, 3 place V. Hugo, 13331 Marseille Cedex 03 - France

Besombes Jean-Luc, Marchand Nicolas*

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie ESIGEC, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget du Lac Cedex - France

Albinet Alexandre, Leoz-Garziandia Eva

INERIS, DRC/AIRE, Parc Technologique ALATA, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte - France

Submitted to Environmental Science and Technology

Abstract

PAH are complex carbonaceous compounds emitted in the atmosphere by combustion processes. Because the toxicity of many of them is clearly recognised, PAH are of great interest in term of atmospheric pollution control. Hence, a common sampling protocol has to be defined to homogenise the data collected. However, field studies recently carried out in different environmental conditions (74 samples) show significant differences between the PAH concentrations measured with conventional samplers (particularly high-volume filter device) and samplers equipped with a denuder tube before the filter: conventional samplers underestimate by a factor 2 or more the atmospheric concentrations of many particulate PAH, including Benzo[a]pyrene for which the differences are the highest. This difference is highly variable from a compound to another and within the different field campaigns. Analytical and volatilisation artefact were shown to be unable to explain such differences. Although no correlation has been observed with the atmospheric oxidants concentrations, the most likely explanation for these results is that PAH degradation on particulate matter occurs both in situ in the atmosphere and on the filter of the conventional sampler, depending on many parameters (atmospheric oxidative conditions before and during sampling, age of the air mass, sampling interval...). The reliability of all PAH studies using conventional samplers can therefore be discussed and it appears essential for future work on atmospheric PAH to protect the filter during sampling, and so prevent the evolution of the aerosol collected, by using a diffusion denuder device to suppress oxidants from the sampling flow.

ANNEXE 5

Article accepté dans « Environmental Toxicology and Chemistry »

ANNEXE 6

Travaux prévus pour 2005 (fiche technique)

THEME : MESURES DES POLLUANTS VISES PAR LA 4^{EME} DIRECTIVE FILLE

Surveillance des HAP

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Depuis 1997, l'INERIS réalise des travaux de développement et d'appui technique en vue de l'application de 4^{ème} Directive fille « Métaux – HAP ».

En 2004, le texte de la Directive a beaucoup évolué, pour finalement être adopté en fin d'année. Le principal objectif des travaux sera, maintenant, de préparer l'extension de la surveillance des HAP, à l'ensemble du territoire, conformément à la directive et de contribuer à l'élaboration de la norme CEN pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P.

TRAVAUX EN COURS

Au cours de l'année 2004, les travaux sur les HAP ont porté sur :

- la participation au groupe de normalisation CEN WG 21 sur le prélèvement et l'analyse du B(a)P dans l'air ambiant
- l'assistance aux AASQA et l'ADEME dans le cadre du programme pilote de surveillance des HAP, en particulier la finalisation de la seconde campagne d'inter comparaison des laboratoires d'analyse (exploitation des données, rédaction et diffusion du rapport final).
- La rédaction d'un document de synthèse complémentaire sur le programme pilote de surveillance des HAP,
- La rédaction d'un document de recommandations pour la surveillance des HAP, en application de la dernière version de la Directive
- la réalisation d'une campagne de prélèvement à proximité d'une chaufferie à bois en collaboration avec l'ASPA
- la réalisation d'une campagne de prélèvement en zone rurale où le chauffage au bois est prédominant en collaboration avec ASCOPARG
- les études préliminaires sur les artéfacts de prélèvement dus à l'ozone et sur la mesure des HAP dans les dépôts
- l'appui au MEDD concernant la directive « métaux et HAP » (suivi des différentes versions du texte discutées par les états membres).

En ce qui concerne les travaux européens, la dernière réunion du groupe CEN 264 WG 21 sur le B(a)P s'est tenu au mois de novembre à Cologne.

TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Nous proposons, pour 2005, le programme suivant :

1. Participation au GT "nouveaux polluants":

Une des priorités de ce nouveau GT portera sur les modalités d'application de la Directive fille, en France. L'INERIS animera les travaux consacrés plus spécifiquement aux HAP.

2. Poursuite de l'action d'assistance aux AASQA et l'ADEME :

L'assistance aux AASQA qui démarreront la mesure des HAP dans l'air ambiant sera maintenue : choix des appareils, des supports de prélèvement...

3. Organisation d'un exercice d'inter-comparaison

Un exercice d'inter-comparaison des laboratoires associés sera proposé en 2005, afin d'élargir, si besoin, les laboratoires candidats à la mesure des HAP, dans le cadre de l'extension de la surveillance.

4. Approche méthodologique de la surveillance des sources ponctuelles, en application de la Directive

La caractérisation de sites suspectés d'avoir de fortes concentrations en HAP, est préconisée dans la version finale de la Directive (voisinage de sites industriels). L'objectif des travaux est de proposer une démarche adaptée, alternative ou complémentaire des campagnes ponctuelles seules qui s'avèrent lourdes et parfois peu informatives (variations des concentrations dans le temps en fonction des conditions météo...).

Pour ce faire, nous proposons de réaliser :

- un retour d'expérience à partir, d'une part des campagnes déjà réalisées dans ce cadre (informations apportées et limites), et d'autre part, des travaux de l'équipe « émissions » de l'INERIS sur les sites émetteurs,
- un examen de l'apport de la modélisation (dispersion) sur un site suspecté, pour répondre aux besoins réglementaires,
- une campagne de calage du modèle, couplée, si possible, avec une campagne de caractérisation des émissions.

5. Etude des artefacts de prélèvement dus à l'ozone : test de l'appareil Spéciation :

Suite à l'étude préliminaire réalisée en 2004 sur les artefacts de prélèvement dus à l'ozone, nous proposons, en accord avec le groupe de travail du CEN, la réalisation d'une étude sur l'inter-comparaison entre le DA-80 (Megatec) et l'appareil Partisol Spéciation (Ecomesure) qui sera muni ou non d'un filtre à ozone.

Cette étude comprendra les étapes suivantes :

- campagnes de mesure sur site réel, en période estivale
- extraction et analyse des échantillons, interprétation des résultats obtenus

Par ailleurs, le suivi et la synthèse des différents travaux français et européens sur ce sujet seront réalisés.

6. Etude de la faisabilité et la pertinence de la mesure des HAP dans les dépôts:

Suite aux essais de faisabilité du dosage des HAP dans les retombées atmosphériques totales réalisés en 2004, nous proposons d'élaborer un protocole de mesure des HAP dans les dépôts. Il s'agira de réaliser des mesures de concentration des HAP dans les dépôts secs et humides prélevés sur les sites EMEP. On suivra bien entendu en parallèle les travaux du CEN sur ce sujet, qui devraient commencer en 2005.

7. Contribution aux travaux européens de Normalisation :

Activité intégrée et développée dans l'étude « Normalisation et directives européennes », citée ici pour mémoire.

Nous continuerons à participer au groupe CEN WG 21 pour la France réalisera des campagnes sur le terrain en hiver, et qui auront comme but :

- de comparer et de choisir la méthode analytique la plus adaptée pour la mesure du B(a)P
- de comparer différents appareils de prélèvement

COLLABORATIONS

ADEME, AASQA

DUREE DES TRAVAUX

Travaux pluriannuels