



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Comparaison métrologique entre l'échantillonneur portatif ChemPass™ et différents échantillonneurs utilisés en stations fixes

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

O. BLANCHARD

Unité AIRE

décembre 2002

Comparaison métrologique entre l'échantillonneur portatif ChemPass™ et différents échantillonneurs utilisés en stations fixes

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

DECEMBRE 2002

personnes ayant participé à l'étude

R.AUJAY – MP.STRUB – N.GUILLAUMET – E.LEOZ - O.BLANCHARD

Ce document comporte 27 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	E.LEOZ O.BLANCHARD	R.PERRET	M.RAMEL
Qualité	Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1	RESUME	4
2	INTRODUCTION.....	5
3	MATÉRIELS ET MÉTHODE.....	6
3.1	NATURE DES ESSAIS.....	6
3.2	DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONNEURS.....	6
3.3	ANALYSE GRAVIMÉTRIQUE.....	8
3.4	ANALYSE HAP.....	8
3.5	CONTRÔLE QUALITÉ ET DÉTERMINATION DES SEUILS DES MESURES PONDÉRALES.....	9
3.6	ANALYSE STATISTIQUE DES RÉSULTATS DES MESURES PONDÉRALES.....	10
4	RÉSULTATS.....	11
4.1	MESURES PONDÉRALES.....	11
4.2	MESURES HAP.....	14
5	DISCUSSION.....	21
5.1	MESURES PONDÉRALES.....	21
5.2	MESURES HAP.....	24
6	CONCLUSION.....	25
7	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	26
8	LISTE DES ANNEXES.....	27

1 RESUME

Dans le but d'évaluer l'exposition des populations humaines aux polluants environnementaux, différents outils métrologiques se sont développés permettant de quantifier l'exposition personnelle. Toutefois, une validation de ces outils est nécessaire afin d'établir un lien entre expositions personnelles et immissions mesurées par les AASQA.

L'objectif des travaux proposés était de comparer les mesures issues d'un échantillonneur portable (ChemPassTM) et différents échantillonneurs utilisés dans les stations de surveillance de la qualité de l'air. Le ChemPassTM, est un échantillonneur personnel développé par le département des sciences de l'environnement de Harvard pour la mesure des concentrations particulières. En outre, il a été retenu pour le projet GENOTOX'ER qui vise à réaliser une évaluation quantitative du risque cancérigène lié aux particules atmosphériques pour des populations urbaines.

Les essais ont été réalisés sur le site AIRPARIF de Gennevilliers, au cours de deux campagnes d'échantillonnage, l'une en hiver (du 6 février au 29 mars 2002) et l'autre en été (du 6 juillet au 2 septembre 2002). Les intercomparaisons ont porté sur les concentrations gravimétriques pour les fractions PM₁₀ et PM_{2,5} et sur les concentrations en HAP, mesurées sur une période d'échantillonnage de 48 heures.

L'analyse statistique des données a montré une relation linéaire et une très bonne corrélation entre les différents échantillonneurs, avec toutefois une surestimation systématique des concentrations pour le ChemPassTM, aussi bien pour les mesures pondérales que pour celles des HAP.

L'hypothèse la plus sérieuse que nous retenons, est celle d'un défaut de conception du ChemPassTM, résultant peut-être d'un problème de géométrie de l'orifice d'entrée de l'impacteur et/ou d'un débit de filtration mal approprié, modifiant ainsi le seuil de coupure des deux impacteurs PM₁₀ et PM_{2,5}.

Enfin, il est important de souligner que le ChemPassTM, dans sa conception, reste un outil très bien adapté pour le suivi de l'exposition personnelle. Cependant, si l'exploitation des données gravimétriques (à condition de corriger les défauts évoqués précédemment) est parfaitement acceptable, par contre en terme de spéciation, il s'avère que son utilisation présente certaines limites en atmosphère faiblement polluée, comme semble l'indiquer le résultat des mesures sur les HAP.

2 INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années se sont développés des outils de métrologie des expositions personnelles aux particules, dans le cadre de travaux européens ou nationaux (EXPOLIS, VESTA, MACBETH...). Certaines de ces recherches ont permis de développer des approches visant à établir le lien entre expositions personnelles et immissions mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, par modélisation statistique, visant à optimiser l'usage des données de surveillance de la qualité de l'air pour estimer l'exposition de populations urbaines [Boudet et al 2001].

Des études d'intercomparaison entre les mesures issues des dispositifs portables et des préleveurs de stations fixes sont nécessaires, en vue d'une validation métrologique des méthodologies spécifiques à la quantification des expositions individuelles, susceptibles d'être utilisées par les AASQA. Les intercomparaisons porteront sur les concentrations en HAP, métaux lourds (étude réalisée par l'EMD) et gravimétriques pour les fractions PM_{10} et $PM_{2,5}$.

En accord avec l'ensemble des partenaires, ces travaux ont été réalisés en lien étroit avec l'étude GENOTOX'ER et pourront être utiles aux AASQA concernées pour l'établissement des plans d'assurance qualité. Le projet GENOTOX'ER, mené en partenariat avec l'ADEME, l'InVS et l'INERIS, vise à réaliser une évaluation quantitative du risque cancérigène lié aux particules atmosphériques pour des populations urbaines.

Il a pour objet de décrire l'exposition de populations urbaines françaises aux particules atmosphériques et au benzène, dans le but de procéder à une évaluation du risque du cancer. Plusieurs études épidémiologiques récentes suggèrent que le risque de cancer est accru pour les personnes résidant dans des zones géographiques affectées par la pollution atmosphérique, notamment du fait des particules inhalées. Le travail sera conduit en 2002-2003 dans trois agglomérations urbaines françaises (Paris, Rouen et Strasbourg, après une étude pilote à Grenoble en 2001), auprès de 60 à 90 adultes et enfants par site. Il se propose de caractériser l'exposition de personnes volontaires à certains métaux et composés organiques cancérigènes présents dans l'air sous forme particulaire ($PM_{2,5}$ ou PM_{10}), ou gazeuse (benzène), selon les caractères des activités et lieux de vie des personnes (sites industriels, zones fortement marquées par le trafic automobile proche, situations de "fond urbain"). Une analyse de la génotoxicité des particules atmosphériques prélevées sera effectuée en fonction des caractéristiques des lieux de leur collecte et de leur composition chimique.

Cette caractérisation du risque à l'échelle de populations urbaines françaises permettra de situer les ordres de grandeur du risque de cancer lié à l'exposition chronique de la population aux niveaux actuels de la pollution atmosphérique. Le rôle des principales sources connues actuellement de la pollution atmosphérique (trafic automobile et activités industrielles) pourra ainsi être étudié, donnant des arguments pour la poursuite des efforts de réduction de la pollution urbaine.

3 MATERIELS ET METHODE

3.1 NATURE DES ESSAIS

Les essais ont été réalisés sur le site de Gennevilliers en région parisienne. Il s'agit d'un site urbain de fond exploité par l'association de surveillance de la qualité de l'air parisien AIRPARIF. Celui-ci a également été retenu comme site de référence dans le cadre du projet GENOTOX'ER.

Les mesures sur site ont été menées au cours de deux périodes l'une en hiver (du 6 février au 29 mars 2002) et l'autre en été (du 6 juillet au 2 septembre 2002).

Les essais ont consisté à comparer les concentrations gravimétriques PM_{10} et $PM_{2,5}$ obtenues à partir du ChemPassTM 3400 (échantillonneur portatif retenu dans le cadre du projet GENOTOX'ER) et du Partisol (retenu comme échantillonneur de référence pour la mesure gravimétrique des PM_{10} et $PM_{2,5}$). En ce qui concerne les concentrations en HAP, les comparaisons ont été menées entre les résultats du Digitel (retenu comme échantillonneur de référence pour la phase pilote de mesure des HAP) et les filtres PM_{10} du ChemPassTM.

La durée d'échantillonnage a été fixée à 48 heures, elle correspond à la durée des mesures retenue dans le cadre du projet GENOTOX'ER.

3.2 DESCRIPTION DES ECHANTILLONNEURS

3.2.1 Le PARTISOL

Le Partisol est un échantillonneur d'air développé par Rupprecht & Patashnick. Le système Partisol consiste en un échantillonneur d'air autonome équipé d'un porte-filtre de 47 mm, d'une pompe de prélèvement régulée en débit, d'une tête de prélèvement, d'un programmeur à microprocesseur et d'une acquisition de données. Il permet la mesure de la concentration en particules présentes dans l'air ambiant selon la mesure gravimétrique.

Le site a été équipé d'un PARTISOL sur deux fractions particulières (PM_{10} et $PM_{2,5}$).

pour la fraction PM_{10} le PARTISOL a été équipé de la tête PM_{10} EPA, pour la fraction $PM_{2,5}$ nous avons retenu la tête cyclonique développée par BGI et commercialisée par Rupprecht & Patashnick, le Sharp-Cut Cyclone (SCC)

Pour les essais nous avons utilisé des filtres en Téflon (R2PJ047, Gelman Sciences) d'un diamètre de 47 mm et d'une porosité de $2\mu m$.

3.2.2 Le ChemPass™

Le ChemPass™ 3400, est un échantillonneur personnel développé par le département des sciences de l'environnement de Harvard pour la mesure des particules et des gaz dans l'air ambiant [Chang et al 1999, Demokritou et al, 2000]. Il est composé d'une pompe portable (débit de 5,2 l/mn) raccordée à différents supports d'échantillonnage positionnés sur un élutriateur (figure 1):

- Deux impacteurs pour l'échantillonnage des PM_{2.5} (1,8 l/mn) et des PM₁₀ (1,8 l/mn), équipées de filtres Téflon (Gelman , diamètre 37mm, porosité 2μ),
- deux mini-échantillonneurs PM_{2.5} pour l'échantillonnage de la fraction carbonée (0,8 l/mn) et des sulfates / nitrates (0,8 l/mn),
- deux échantillonneurs passifs pour la mesure des gaz traceurs O₃ et SO₂, NO₂ (badge OGAWA).

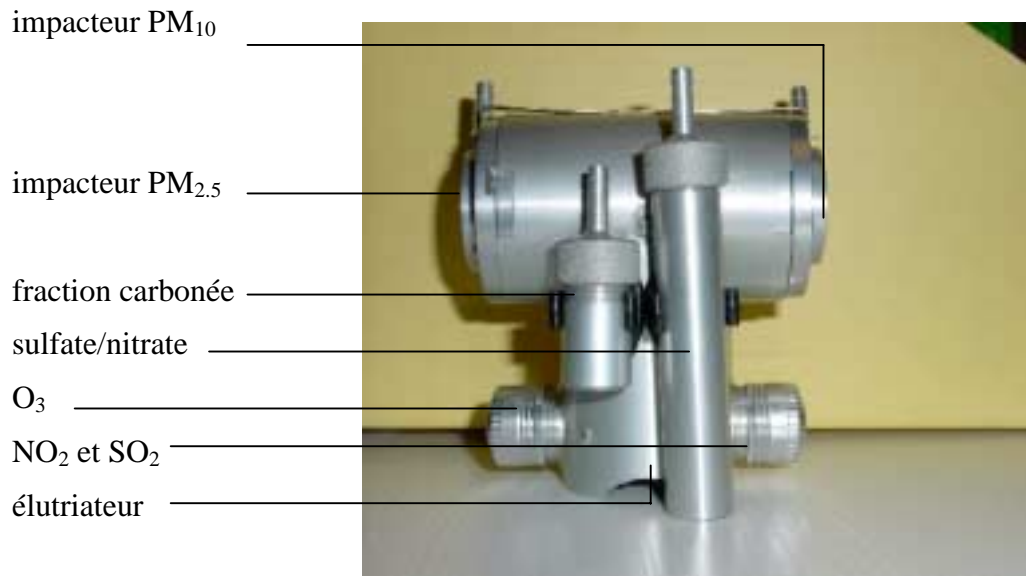


Figure 1 : échantillonneur ChemPass™ 3400

Dans le cadre de l'étude, l'échantillonneur ChemPass™ a été utilisé uniquement dans une version simplifiée (PM₁₀, PM_{2.5}).

3.2.3 Le DA-80

Il s'agit de l'appareil retenu pour la réalisation de la phase pilote HAP : appareil grand débit MEGATEC. Il permet de prélever les deux phases (particulaire et gazeuse) simultanément. Des filtres en fibre de quartz (150 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) sont normalement utilisés.

Pour les besoins de cette étude, s'agissant d'une intercomparaison pour la phase particulaire, seulement les filtres ont été utilisés. L'appareil a fonctionné avec un débit de 30 m³/h et il était équipé d'une tête PM₁₀.

3.3 ANALYSE GRAVIMETRIQUE

Les analyses gravimétriques ont été effectuées à l'INERIS dans une chambre de pesée contrôlée en température (20 ± 1)°C et en humidité relative de (50 ± 3)%. Les filtres ont été pesés sur une microbalance METTLER Toledo, modèle MT5 (précision d'affichage ± 1 µg). Chaque filtre a été pesé deux fois, avec une période de 24 heures entre chaque pesée.

L'analyse gravimétrique a été réalisée selon la procédure décrite en annexe A.

3.4 ANALYSE HAP

3.4.1 Extraction

L'extraction est faite différemment pour les filtres du DA-80 et ceux du ChemPassTM :

- Les filtres du DA-80 sont extraits en utilisant l'ASE 200 (Accelerator Solvent Extractor) avec du dichlorométhane. Cet appareil permet de maintenir le solvant chauffé à l'état liquide (sous pression) pendant toute la durée de l'extraction,
- Les filtres du ChemPassTM sont extraits aux ultrasons pendant 30 minutes avec de l'acétonitrile.

La méthode d'extraction pour les filtres du ChemPassTM a été choisie en fonction des impératifs analytiques spécifiques au programme GENOTOX'ER : d'une part, l'utilisation des filtres en fibre de quartz n'est pas compatible à l'analyse des métaux par la méthode PIXE et à une bonne résolution en terme de mesure gravimétrique, et d'autre part, l'utilisation du dichlorométhane aurait empêché le bon déroulement des tests de génotoxicité qui ont été réalisés sur les extraits après l'analyse des HAP.

3.4.2 Evaporation du solvant

L'extrait est concentré à l'aide d'un appareil ZYMARK avec flux d'azote et avec ajout d'un keeper (éthylène glycol). L'extrait est ensuite repris par 1 à 2 ml d'acétonitrile. Cet extrait est conservé au congélateur à -20°C environ, avant l'analyse.

3.4.3 Analyse

Les HAP sont analysés par HPLC en phase inverse avec une détection fluorimétrique. La colonne utilisée est une LC-PAH de chez SUPELCO de 25 cm de longueur, 4.6 mm de diamètre et 5 µm d'épaisseur de phase. Les solvants d'éluion sont l'eau et l'acétonitrile. Les paramètres de détection varient de façon à optimiser la résolution des pics et la quantification. Plusieurs changements de longueur d'onde sont ainsi réalisés (jusqu'à 9). L'étalonnage est effectué par étalonnage externe, après injection de la gamme d'étalonnage et vérification de la linéarité. La limite de quantification dans nos conditions de prélèvement et d'analyse sont de l'ordre de 0.005 ng/m³ pour le DA-80 et de 0.15 ng/m³ pour le ChempassTM.

3.5 CONTROLE QUALITE ET DETERMINATION DES SEUILS DES MESURES PONDERALES

Le débit des échantillonneurs ChemPassTM ont été contrôlés au début et à la fin de chaque période d'échantillonnage au moyen d'un débitmètre à bulle de savon (Gilibator[®]). L'échantillonnage était considéré comme valide si l'écart des débits était inférieur à 10 %. En règle générale nous n'avons pas constaté d'écarts supérieurs à cette valeur. Le débit des deux Partisol a également été contrôlé au début et à la fin de chaque campagne.

Vingt filtres « blancs de terrain » ont été déterminés pour le ChemPassTM et le Partisol. Ces derniers ont été préparés de la même manière que les filtres servant à l'échantillonnage. Sur site ils ont séjourné à l'intérieur de l'échantillonneur durant la totalité de la période d'échantillonnage soit 48 heures. Ensuite ils ont été rapportés au laboratoire et traités de la même façon que les filtres échantillonnés. Le tableau ci-dessous présente les résultats.

Tableau I : seuils de détection du ChemPassTM et du Partisol

	<i>PARTISOL</i>	<i>ChemPassTM</i>
<i>N</i>	20	20
<i>Moyenne des écarts (µg)</i>	4,9	2,4
<i>Ecart type (µg)</i>	4,9	4,3
<i>Limite de détection (µg/m³)</i>	0,3	2,1
<i>Limite de quantification (µg/m³)</i>	0,8	6,3

La limite de détection (LD) a été définie de la façon suivante : $LD = T \times S$

T = paramètre de Student égal à 2,54 au niveau de confiance de 99 % pour un degré de liberté de 20 (nombre de mesures de témoin -1)

S = écart type des concentrations en µg/m³ mesurées sur la série des 20 témoins (en prenant la moyenne du volume d'air filtré suivante : 5,2 m³ pour le ChemPassTM et 48 m³ pour le Partisol).

La limite de quantification est égale à 3 x LD.

La moyenne des filtres « blancs de terrain » a été soustraite à la masse des filtres échantillonnés. Les concentrations observées étaient toutes supérieures aux limites de détection respectives à chaque échantillonneurs.

En outre, une étude sur la comparabilité entre deux ChemPass™ (CP1 et CP2) a également été menée lors de la campagne d'été.

Tableau II : comparaison gravimétrique entre deux échantillonneurs ChemPass™

	N	Moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Ecart-type CP1 - CP2	Régression linéaire	R ²
		CP1	CP2	CP1 - CP2			
PM10	11	33,3	34,3	-1,0	1,92	CP2 = 0,93 CP1 + 3,29	0,98
PM2.5	11	22,4	22,3	0,1	2,40	CP2 = 1,01 CP1 + 0,30	0,92

3.6 ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS DES MESURES PONDERALES

Les résultats ont été examinés selon les exigences de la norme EN 12341 pour la comparaison des concentrations gravimétriques.

Selon la norme, les essais doivent être axés sur la relation entre les valeurs de concentrations obtenues à partir des mesures dupliquées avec les échantillonneurs candidat (ChemPass™) et de référence (PARTISOL). Les résultats obtenus par l'échantillonneur candidat doivent approcher ceux fournis par l'échantillonneur de référence, l'idéal étant d'obtenir l'équation $y = x$.

La procédure décrite par la norme est la suivante :

- 1) calculer la relation $y = f(x)$ entre les concentrations candidates (y) et celles de référence (x), en appliquant l'analyse par régression linéaire.
- 2) calculer l'enveloppe d'acceptation bilatérale :
avec $y = (x \pm 10) \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des valeurs de concentrations $x \leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, obtenues à partir de l'échantillonneur de référence et,
 $y = 0,9x \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $y = 1,1x \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des valeurs de concentrations $x > 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ obtenues à partir de l'échantillonneur de référence.
- 3) tracer sur un graphique : la fonction d'équivalence à la référence idéale $y = x$; l'enveloppe d'acceptation bilatérale ; les paires de données mesurées respectivement par les deux échantillonneurs ; la fonction d'équivalence à la référence calculée $y = f(x)$.
- 4) vérifier l'équivalence à la référence :

si le coefficient de variance R² de la fonction d'équivalence à la référence calculée est $\geq 0,95$ dans toute la plage de concentrations concernée, et la fonction d'équivalence à la référence est calculée dans les limites de l'enveloppe d'acceptation dans la plage de concentrations concernée, l'échantillonneur candidat satisfait aux prescriptions pour être équivalent à la référence.

4 RESULTATS

4.1 MESURES PONDERALES

Les résultats des deux campagnes d'intercomparaison sont donnés en annexe B. Au total vingt mesures comparatives pour chaque campagne ont été réalisées entre le ChemPassTM et le Partisol. Un total de 160 filtres a été validé pour 184 programmés. Les 24 filtres rejetés correspondent à des problèmes d'alimentation ou de programmation des deux échantillonneurs ou à des filtres endommagés. Les résultats sont illustrés par la figure 2.

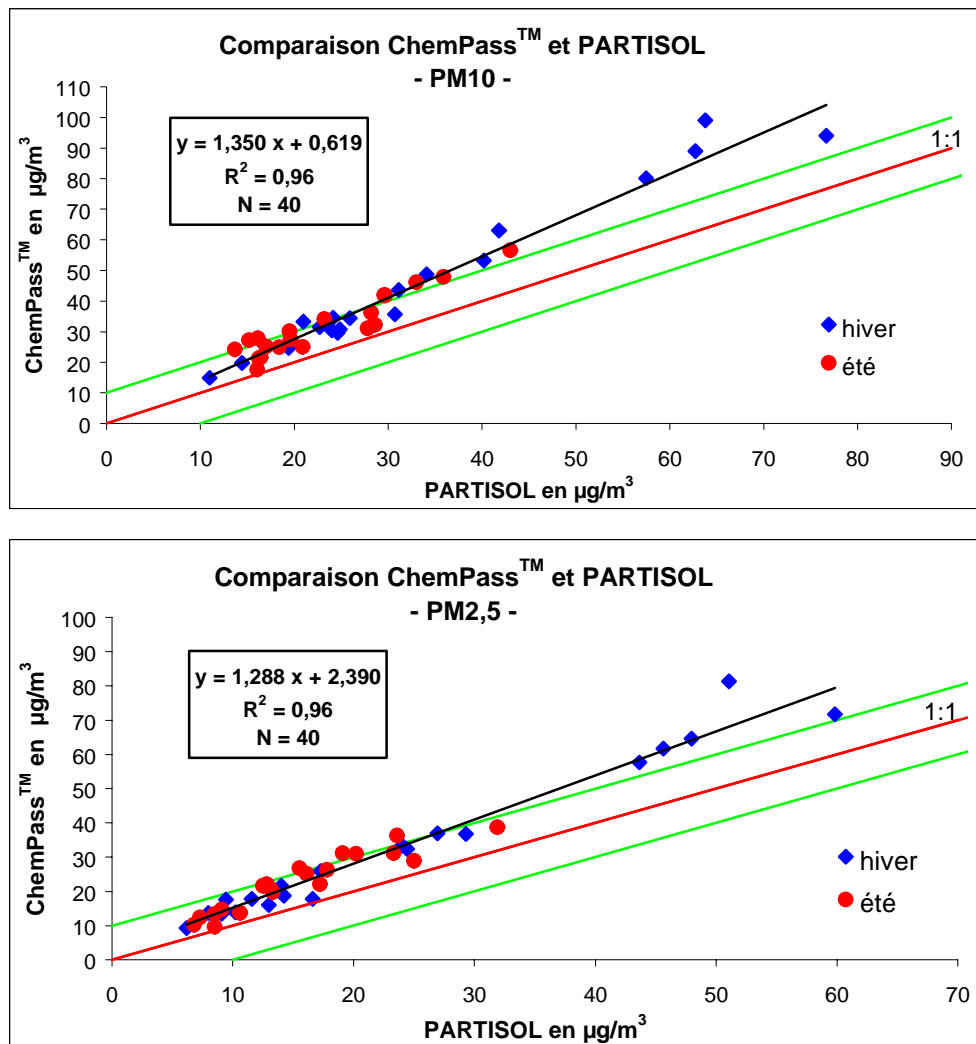


Figure 2 : comparaison ChemPassTM et Partisol sur le site de Gennevilliers.

On peut constater que les concentrations mesurées par le ChemPassTM (PM₁₀ et PM_{2,5}), sont plus élevées que celles obtenues par le Partisol. L'analyse par régression linéaire montre un biais positif pour le ChemPassTM de plus de 35 % :

- ChemPassTM_{PM10} = 1,35 Partisol_{PM10} + 0,62
- ChemPassTM_{PM2,5} = 1,29 + Partisol_{PM2,5} + 2,39

Cependant, elle montre également une très bonne corrélation entre les deux échantillonneurs ($R^2_{PM10} = R^2_{PM2,5} = 0,96$).

Une analyse des mesures pour chaque campagne est donnée par le tableau III. On constate une différence entre les deux campagnes avec une plus forte corrélation en hiver ($R^2_{PM10} = R^2_{PM2,5} = 0,97$) pour ($R^2_{PM10} = 0,88$ et $R^2_{PM2,5} = 0,89$) en été.

Si on observe la figure 2, on remarque plusieurs points présentant des concentrations plus élevées que les autres. Ces fortes concentrations ont été observées uniquement lors de la campagne hivernale.

Tableau III : équations des régressions linéaires pour chaque campagne

<i>PM</i>	<i>Régression linéaire</i>	<i>r²</i>	<i>N</i>
<i>Campagne hiver</i>			
<i>PM10</i>	<i>ChemPassTM = 1,38 Partisol - 0,14</i>	<i>0,97</i>	<i>20</i>
<i>PM2.5</i>	<i>ChemPassTM = 1,31 Partisol + 1,49</i>	<i>0,97</i>	<i>20</i>
<i>Campagne été</i>			
<i>PM10</i>	<i>ChemPassTM = 1,18 Partisol + 4,39</i>	<i>0,88</i>	<i>20</i>
<i>PM2.5</i>	<i>ChemPassTM = 1,20 Partisol + 4,05</i>	<i>0,89</i>	<i>20</i>

Une analyse statistique descriptive des différentes mesures est résumée dans le tableau suivant. Elle confirme bien les résultats présentés précédemment, les concentrations moyennes observées au cours des deux campagnes sont plus fortes avec le ChemPassTM (45,8 µg/m³ en hiver et 32,0 µg/m³ en été) contre (33,4 µg/m³ et 23,4 µg/m³) pour le Partisol sur la fraction PM₁₀. Le même constat peut-être fait sur la fraction PM_{2,5} (33,1 µg/m³ en hiver et 22,8 µg/m³ en été) avec le ChemPass, contre (24,1 µg/m³ et 15,6 µg/m³) pour le Partisol.

Comme observé sur la figure 2, on peut noter que l'étendue des concentrations est plus importante en hiver, elle varie pour les PM₁₀ entre 14,9 et 99,0 µg/m³ pour le ChemPassTM et entre 11,0 et 76,7 µg/m³ pour le Partisol, en été elle est comprise entre 17,6 et 56,6 µg/m³ pour le ChemPass et entre 13,7 et 43,0 µg/m³ pour le Partisol.

Le rapport moyen des concentrations PM₁₀ et PM_{2.5} entre le ChemPassTM et le Partisol varie entre 1,4 et 1,5.

Tableau IV : comparaison ChemPassTM et Partisol lors des deux campagnes

Echantillonneur	N	Moy (µg/m ³)	Med (µg/m ³)	S.D (µg/m ³)	Min (µg/m ³)	Max (µg/m ³)	$\frac{ChemPass}{Partisol}$ (S.D)
<i>Hiver</i>							
ChemPass PM ₁₀	20	45.8	34.5	25.6	14.9	99.0	1.4 (0.1)
Partisol PM ₁₀	20	33.4	25.4	18.3	11.0	76.7	
ChemPass PM _{2.5}	20	33.1	23.8	22.2	9.3	81.3	1.4 (0.2)
Partisol PM _{2.5}	20	24.1	16.9	16.6	6.2	59.8	
<i>Eté</i>							
ChemPass PM ₁₀	20	32.0	29.1	10.2	17.6	56.6	1.4 (0.2)
Partisol PM ₁₀	20	23.4	20.3	8.1	13.7	43.0	
ChemPass PM _{2.5}	20	22.8	22.1	8.6	9.7	38.7	1.5 (0.2)
Partisol PM _{2.5}	20	15.6	14.4	6.7	6.8	31.9	

4.2 MESURES HAP

L'étude comparative entre l'appareil portatif, ChemPass™, et l'appareil fixe DA-80 a eu lieu durant l'hiver 2002 sur le site AIRPARIF de Gennevilliers. Ce site participe à la phase pilote du programme de surveillance des HAP piloté par l'ADEME.

Le ChemPass™ est utilisé lors des études d'impact sanitaire comme par exemple dans le programme Genotox'er, et le DA-80 est utilisé pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant.

Pour la réalisation de cette étude, il a été appliqué à chaque appareil (à chaque filtre de prélèvement), la méthodologie utilisée dans chaque programme pour ce qui est de l'extraction et de l'évaporation du solvant.

4.2.1 Intercomparaison des méthodes analytiques

Avant de démarrer les mesures sur le terrain, du fait de l'utilisation des méthodes d'extraction différentes pour les filtres du DA-80 et du ChemPass™ (voir tableau ci-dessous), nous avons effectué une intercomparaison entre les deux méthodes.

Tableau V : Méthodes analytiques pour les filtres du ChemPass™ et du DA 80

	<i>Filtres ChemPass</i>	<i>Filtres DA 80</i>
<i>Méthode d'extraction</i>	Ultrasons	ASE
<i>Solvant d'extraction</i>	Acétonitrile	Dichlorométhane
<i>Durée d'extraction</i>	30 min	30 min
<i>Evaporation</i>	Azote	Azote (changement solvant)
<i>Solvant d'injection</i>	Acétonitrile	Acétonitrile
<i>Analyse</i>	HPLC-Fluorescence	HPLC-Fluorescence

La méthode analytique utilisée pour les filtres du ChemPass™ est basée sur la méthode NIOSH 5506, qui est préconisée pour les études d'hygiène et qui est applicable aux composés pouvant être extraits par l'acétonitrile.

Nous avons réalisé 3 tests différents à l'aide des particules de référence NIST, urban dust 1649a, et chaque test a été effectué 6 fois. Les essais réalisés ont été les suivants :

- Extraction aux ultrasons, 30 min, avec du dichlorométhane
- Extraction aux ultrasons, 30 min, avec de l'acétonitrile
- Extraction à l'ASE, 30 min, avec du dichlorométhane

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.

Tableau VI. Résultats de l'intercomparaison entre les deux méthodes analytiques

<i>Nom abrégé *</i>	<i>Ultrasons (acétonitrile)</i>			<i>Ultrasons (dichlorométhane)</i>			<i>ASE (dichlorométhane)</i>		
	<i>Moyenne</i>	<i>Ecart type</i>	<i>Coeff. Variation</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Ecart type</i>	<i>Coeff. Variation</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Ecart type</i>	<i>Coeff. Variation</i>
<i>PHE</i>	3.19	0.34	11%	3.26	0.19	6%	4.06	0.12	3%
<i>ANT</i>	0.23	0.01	6%	0.24	0.02	8%	0.44	0.02	5%
<i>FL</i>	5.83	0.25	4%	5.70	0.36	6%	6.30	0.15	2%
<i>PY</i>	4.53	0.18	4%	4.63	0.31	7%	5.26	0.13	3%
<i>B(a)A</i>	1.44	0.15	10%	1.49	0.13	9%	2.36	0.19	8%
<i>CHR</i>	2.57	0.13	5%	2.67	0.16	6%	3.13	0.07	2%
<i>B(b)F</i>	4.79	0.19	4%	4.89	0.25	5%	6.31	0.12	2%
<i>B(k)F</i>	1.46	0.07	5%	1.54	0.10	6%	1.86	0.02	1%
<i>B(a)P</i>	1.65	0.15	8%	2.19	0.20	9%	2.50	0.01	0%
<i>DB(ah)A</i>	0.27	0.02	9%	0.28	0.03	11%	0.27	0.02	7%
<i>B(ghi)P</i>	3.23	0.19	6%	3.66	0.23	6%	4.16	0.27	6%
<i>IP</i>	2.25	0.1	5%	2.32	0.54	23%	3.12	0.16	5%

* : la correspondance entre les abréviations et le nom des HAP est rappelée en annexe C.

On observe que les coefficients de variation pour chaque méthode sont bons et toujours inférieurs à 11 % à une exception près. Le coefficient de variation pour l'IP est de 23 % lorsqu'on utilise le dichlorométhane avec les ultrasons, un problème analytique lors de la réalisation de l'intercomparaison pourrait être à l'origine de cette différence.

Les résultats obtenus pour les rendements d'extraction sont présentés dans le tableau VII. La moyenne des 6 essais réalisés est comparée à la valeur certifiée donnée par le NIST.

En ce qui concerne l'extraction par ultrasons les deux solvants donnent des résultats similaires, avec une moyenne globale de 77 % pour l'acétonitrile et de 81 % pour le dichlorométhane. Le meilleur rendement d'extraction est obtenu pour le DB(ah)A pour les deux solvants (95 % et 96 %) et le rendement le plus faible est obtenu pour l'ANT pour les deux solvants également (53 % et 56 %).

L'extraction par ASE et dichlorométhane donne un rendement moyen global de 100 % avec des valeurs comprises entre 94 % et 107 %.

Tableau VII. Rendements d'extraction par rapport aux valeurs certifiées par le NIST urban dust 1649a

	<i>Ultrasons (acétonitrile)</i>	<i>Ultrasons (dichlorométhane)</i>	<i>ASE (dichlorométhane)</i>
PHE	77%	79%	98%
ANT	53%	56%	101%
FL	90%	88%	98%
PY	86%	87%	99%
B(a)A	65%	67%	107%
CHR	84%	88%	103%
B(b)F	74%	76%	98%
B(k)F	76%	80%	97%
B(a)P	78%	87%	100%
DB(ah)A	95%	96%	94%
B(ghi)P	81%	91%	104%
IP	71%	73%	98%

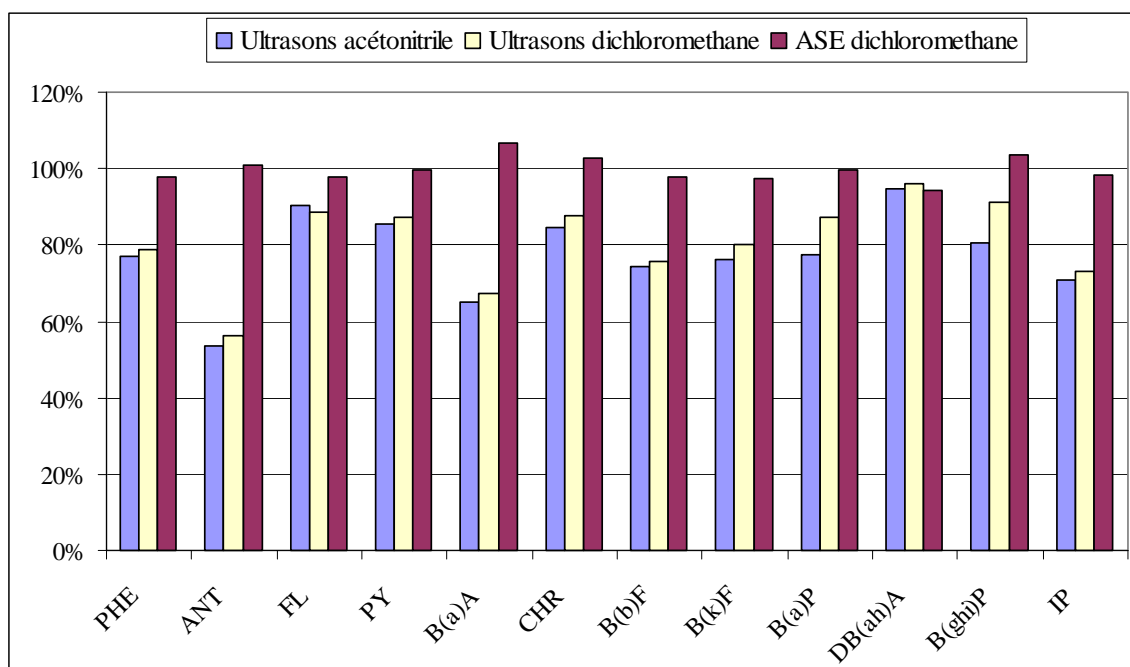


Figure 3 : Rendements d'extraction des trois méthodes utilisées

➤ *Discussion de l'intercomparaison des méthodes d'extraction*

Les essais réalisés avec les particules NIST montrent que la méthode ASE avec du dichlorométhane est la plus adaptée pour l'extraction des particules du type urbain (ce qui confirme les conclusions des rapports précédents du programme pilote HAP).

L'extraction par ultrasons donne des rendements beaucoup plus faibles et montre une sélectivité à l'extraction non négligeable. Ceci est en rapport avec certaines données de la bibliographie (Masclat et al., 1982 ; Escrivá et al., 1994).

Les résultats des essais réalisés avec les ultrasons montrent néanmoins que le dichlorométhane serait globalement plus efficace que l'acétonitrile.

La méthode analytique utilisée dans le programme Genotox'er (extraction aux ultrasons pendant 30 minutes avec de l'acétonitrile) est la méthode NIOSH 5506 qui est applicable à tout composé pouvant être extrait par l'acétonitrile mais ne peut pas être appliquée aux échantillons contenant des composés fortement adsorbés, comme par exemple les cendres volantes ou les particules diesel...

Cependant le choix de cette méthode a été réalisé en fonction des impératifs analytiques spécifiques au programme Genotox'er : d'une part, l'utilisation des filtres en cellulose, nécessaires pour l'analyse des métaux par la méthode PIXE ne permettent pas l'extraction par ASE car les filtres sont dégradés, et d'autre part, l'utilisation du dichlorométhane aurait empêché le bon déroulement des tests de génotoxicité qui ont été réalisés sur les extraits après l'analyse des HAP.

Les faibles rendements d'extraction obtenus devront donc être pris en compte lors de l'interprétation des données, aussi bien lors de l'étude comparative avec les appareils fixes que lors de campagnes de mesure d'exposition personnelle.

4.2.2 Comparaison avec les appareils fixes

Le ChemPassTM a été comparé au DA-80 sur le site de Gennevilliers entre le 06/02/02 et le 27/03/02. Comme le prélèvement n'a porté que sur la phase particulaire, seuls les HAP de poids moléculaire supérieur à celui du phénanthrène (PHE) ont été analysés. Il s'agit des 12 HAP retenus dans la phase pilote HAP.

Du fait de l'utilisation d'un DA-80 équipé d'une tête PM₁₀, nous avons également utilisé la tête PM₁₀ du ChemPassTM pour cette étude d'intercomparaison, bien que dans la campagne Genotox'er les HAP soient analysés sur les particules PM_{2,5}.

Le temps de prélèvement a été de 48 heures pour les deux appareils et les volumes d'air ainsi prélevés ont été respectivement de 1310 m³ et 5 m³ environ pour le DA-80 et le ChemPassTM.

Ceci a posé quelques problèmes lors de l'identification et la quantification de certains HAP. En effet le faible volume prélevé par le ChemPass™ nécessite des limites de quantification très basses qui n'ont pas pu être atteintes pour tous les échantillons.

Le tableau VIII montre les limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) exprimées en ng/m³ pour les deux appareils, sur la base de 48 heures de prélèvement.

Tableau VIII. Limites de détection et de quantification pour les deux méthodes

	<i>CHEMPASS</i> TM		<i>DA-80</i>	
	<i>LDD</i>	<i>LDQ</i>	<i>LDD</i>	<i>LDQ</i>
<i>PHE</i>	0.3	0.9	0.007	0.002
<i>ANT</i>	0.06	0.18	0.001	0.004
<i>FL</i>	0.2	0.6	0.005	0.016
<i>PY</i>	0.12	0.36	0.003	0.009
<i>B(a)A</i>	0.12	0.36	0.003	0.008
<i>CHR</i>	0.08	0.24	0.002	0.005
<i>B(b)F</i>	0.08	0.24	0.002	0.006
<i>B(k)F</i>	0.02	0.06	0.0004	0.001
<i>B(a)P</i>	0.04	0.12	0.0004	0.003
<i>DB(ah)A</i>	0.06	0.18	0.001	0.004
<i>B(ghi)P</i>	0.12	0.36	0.003	0.008
<i>IP</i>	0.32	0.96	0.007	0.022

La LDD et LDQ ont été calculées selon la méthode suivante : Détermination du bruit de fond de part et d'autre du pic de concentration la plus faible mis en œuvre :

$$LDD = 3 * S/N$$

$$LDQ = 10 * S/N$$

S/N : rapport signal sur bruit

En dessous de la limite de quantification on peut constater la présence du composé mais on ne peut pas donner une concentration.

Nous avons effectué 22 prélèvements avec chaque appareil et seulement un a été invalidé à cause de problèmes techniques.

Après prélèvement les filtres du ChemPass™ et ceux du DA 80, ont été placés dans la chambre de pesée contrôlée en température (20 ± 1 °C) et en humidité (50 ± 3 %), ceci afin de faire subir la même procédure aux deux types de filtres de façon de réduire au maximum les différences méthodologiques.

Compte tenu les précautions prises et de l'intercomparaison effectuée au préalable sur les méthodes d'extraction, si une différence est constatée, elle sera due aux appareils de prélèvements et/ou au prélèvement lui-même.

La totalité des résultats sont présentés en annexe C.

Dans le tableau suivant est présenté le nombre de prélèvement au-dessus des limites de quantification et donc valable pour cette étude.

Tableau IX. Nombre d'échantillons valables pour cette étude

	<i>N° total</i>	<i>ChemPass</i>	<i>DA-80</i>
<i>PHE</i>	22	8	22
<i>ANT</i>	22	0	22
<i>FL</i>	22	5	22
<i>PY</i>	22	6	22
<i>B(a)A</i>	22	10	22
<i>CHR</i>	22	13	22
<i>B(b)F</i>	22	17	22
<i>B(k)F</i>	22	20	22
<i>B(a)P</i>	22	15	22
<i>DB(ah)A</i>	22	10	22
<i>B(ghi)P</i>	22	15	22
<i>IP</i>	22	5	22

On observe que pour les HAP les plus légers la plupart des composés, n'ont pas été identifiés ou leur valeur se trouvait en dessous de la limite de quantification. Il en va de même pour l'IP.

En ce qui concerne l'ANT aucun résultat n'a été retenu parce que le composé n'a pas été identifié dans aucun prélèvement. Ceci pourrait être dû au faible rendement d'extraction que nous avons mis en évidence lors de la campagne d'intercomparaison.

Des calculs de corrélation ont été réalisés seulement pour les composés dont le nombre des résultats disponibles était supérieur à la moitié des données existantes. Il s'agit donc du CHR, du B(b)F, du B(k)F, du B(a)P et du B(ghi)P.

Dans le graphique suivant est présenté le résultat obtenu pour le B(a)P, avec sa régression linéaire et son coefficient de corrélation. On observe que les résultats du ChemPassTM sont équivalents à ceux du DA-80 ainsi qu'une très bonne corrélation entre les deux échantillonneurs ($R^2=0.95$).

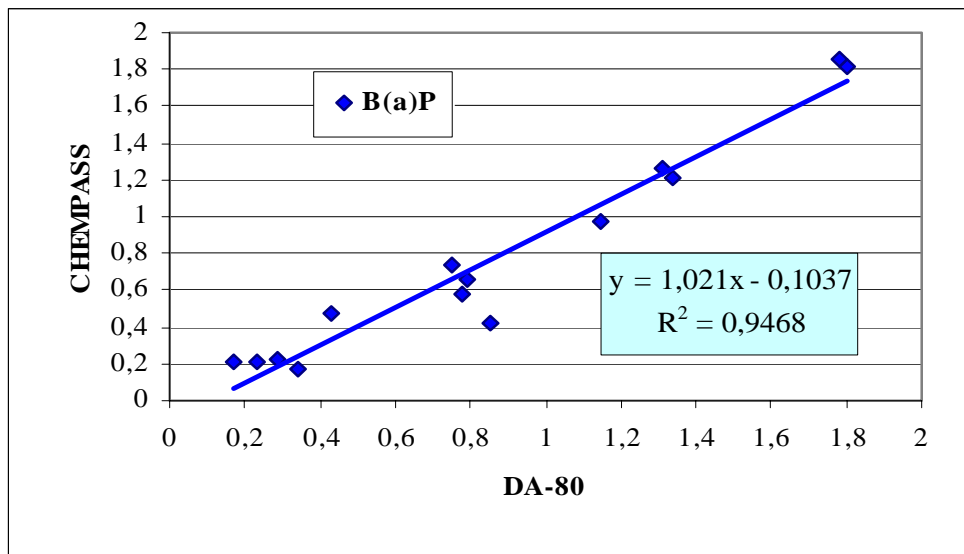


Figure 4. Comparaison entre le ChemPassTM et le DA-80 pour le B(a)P

Si on tient compte des rendements d'extraction qu'on a obtenu auparavant, et si on corrige les concentrations trouvées pour le ChemPassTM, on obtient des régressions linéaires légèrement différentes qui accentuent le fait que les concentrations données par le ChemPassTM soient plus élevées que celles données par le DA-80. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour les mesures pondérales.

Le tableau suivant montre les régressions linéaires obtenues avec et sans correction des concentrations par rapport au rendement d'extraction.

Tableau X. Comparaison DA-80 et ChemPass avec et sans correction de rendement d'extraction

	<i>Non corrigé</i>		<i>Corrigé</i>	
	<i>Régression linéaire</i>		<i>Régression linéaire</i>	<i>R²</i>
CHR	CHEM = 1.29 DA - 0.12		CHEM = 1.53 DA - 0.15	0.85
B(b)F	CHEM = 1.20 DA - 0.03		CHEM = 1.62 DA - 0.04	0.92
B(k)F	CHEM = 1.24 DA - 0.08		CHEM = 1.63 DA - 0.10	0.92
B(a)P	CHEM = 1.02 DA - 0.10		CHEM = 1.31 DA - 0.13	0.95
B(ghi)P	CHEM = 1.12 DA - 0.01		CHEM = 1.38 DA - 0.02	0.92

Compte tenu des limites de quantification du ChemPassTM et sachant que sur le site de Gennevilliers, les concentrations estivales des HAP sont de l'ordre de cinq fois inférieures à celles de la période hivernale, nous avons décidé de ne pas faire la campagne d'été et de nous limiter aux résultats de la campagne d'hiver.

5 DISCUSSION

5.1 MESURES PONDERALES

Les mesures réalisées sur le site de Gennevilliers, au cours de deux périodes d'échantillonnage avec un pas de temps de 48 heures et sur un total de 40 mesures, montrent que le ChemPassTM donne des concentrations plus élevées que le Partisol.

L'analyse par régression linéaire indique cependant qu'il existe une relation linéaire entre les deux méthodes avec notamment une très forte corrélation entre les deux échantillonneurs. Cependant, on peut observer une différence saisonnière, illustrée en hiver par une meilleure corrélation des données et plusieurs épisodes de pollution particulaire marquée par de fortes concentrations ($> 80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en PM_{10}).

Ces résultats sont confortés par une série de mesures complémentaires réalisées en parallèle sur le site de Gennevilliers entre deux ChemPassTM. Ces mesures donnent des résultats similaires (Tableau II). Les concentrations moyennes, PM₁₀ et PM_{2,5}, présentent un écart inférieur à 1 µg/m³ et l'analyse des données par régression linéaire témoigne également de la bonne reproductibilité des mesures avec une pente ($a = 1 \pm 0,1$) et une ordonnée à l'origine ($b = 0 \pm 5$). Cependant, on peut noter une plus forte corrélation sur la fraction PM₁₀ ($R^2_{PM10} = 0,98$ et $R^2_{PM2,5} = 0,92$). Rappelons que les essais ont été réalisés au cours de la campagne estivale, durant laquelle les concentrations étaient les moins élevées et sur un nombre relativement faible de mesures ($n = 11$) compte tenu de la disponibilité des échantillonneurs.

De nombreux facteurs peuvent entraîner un biais relatif dans la mesure d'un échantillonneur, les caractéristiques de la tête d'échantillonnage qui peuvent influencer le diamètre de coupure, la température de collection, les effets liés aux conditions météorologiques (vitesse du vent, hygrométrie, ensoleillement...) et la nature des composés particuliers présents.

Plusieurs études montrent, de manière générale, une différence significative lors d'essais d'intercomparaison entre un échantillonneur portatif et un échantillonneur de référence (PM₁₀ et PM_{2,5}). Williams et al. (2000) ont montré un biais positif de plus de 18 % pour un PEM PM_{2,5} (Personal Environmental Monitor) et différentes méthodes d'échantillonnage des particules. Thomas et al (1993) rapportent un biais de 16 % entre un PEM et un échantillonneur de référence pour les PM₁₀. Pour expliquer cette différence, les auteurs évoquent la perte éventuelle des composés les plus volatils et notamment du nitrate d'ammonium sur les filtres prélevés par un échantillonneur à fort débit. Enfin, les auteurs évoquent également l'influence de la vitesse du vent durant l'échantillonnage. Li et al (2000) ont évalué six échantillonneurs développés pour la mesure de la fraction inhalable en milieu professionnel. Les résultats montrent que l'efficacité de collection de la plupart des échantillonneurs dépend fortement de la direction du vent, de sa vitesse et de la granulométrie des particules. Il ressort de cette étude que la plupart des échantillonneurs testés sont inadaptés pour des vitesses du vent supérieures à 0,5 m/sec. En effet, les échantillonneurs personnels ont généralement été développés pour un échantillonnage en milieu confiné, ils présentent donc certaines limites dans certaines conditions extérieures d'échantillonnage.

Nous avons constaté que les écarts entre le ChemPassTM et le Partisol étaient importants sur plusieurs points et notamment en hiver, l'étude comparative que nous avons menée en 2001 avec AIRPARIF, également sur le site de Gennevilliers, entre le TEOM et le Partisol avait mis en évidence l'influence du nitrate d'ammonium lors des épisodes de pollution particulaire (rapport INERIS DRC-01-27588-ERSA-OBI/449). Une situation de cette nature n'est donc pas à exclure durant ces essais.

Cependant, les mesures avec le ChemPassTM indiquent un biais supérieur à 35 % qui ne peut pas être justifié uniquement par la perte du nitrate d'ammonium sur les filtres du Partisol. Nous avons complété nos essais sur le site de Gennevilliers par une série de mesures mettant en œuvre un MiniPartisol équipé d'une tête PM₁₀ de même conception que celle équipant le ChemPassTM, mais étudiée pour un débit de 5 litre/minute et présentant un diamètre d'orifice de l'impacteur plus important.

Les résultats, illustrés par la figure 5, montrent une très bonne équivalence entre le MiniPartisol et le Partisol. L'analyse des données par régression linéaire donne l'équation suivante :

- $\text{MiniPartisol}_{\text{PM}_{10}} = 0,99 \text{ Partisol}_{\text{PM}_{10}} - 0,42$, avec un $R^2 = 0,97$

Ces résultats confirment ceux obtenus à Berlin par l'UMEG entre le MiniPartisol et le KFG (échantillonneur à faible débit retenu comme échantillonneur de référence par la norme CEN 12341), sur la période du 28 janvier au 13 juin 2002, avec 19 mesures sur un pas de temps d'une semaine, et qui donnaient l'équation suivante :

- $\text{MiniPartisol}_{\text{PM}_{10}} = 1,05 \text{ KFG} - 3,80$, avec un $R^2 = 0,98$

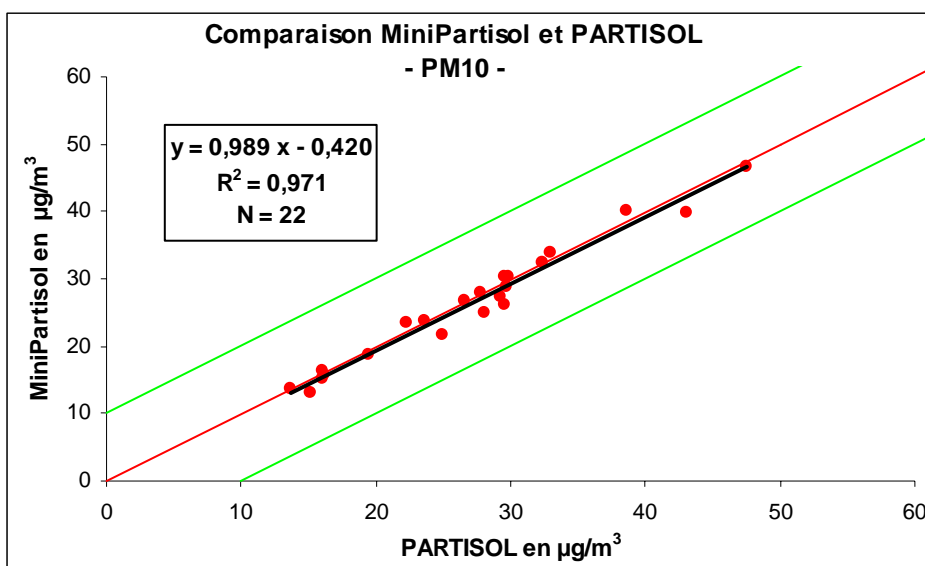


Figure 5 : comparaison MiniPartisol et Partisol sur le site de Gennevilliers au cours de la campagne d'été.

Au cours de ces mesures nous avons examiné les deux impacteurs PM_{10} utilisés respectivement sur le MiniPartisol et le ChemPassTM. Dans la plupart des cas, nous avons observé, après une période d'échantillonnage de 48 heures, un dépôt de particules sur le plateau graisseux de l'impacteur mais uniquement sur celui du MiniPartisol. Ce plateau sert à impacter les grosses particules ($> 10 \mu\text{m}$) et à limiter leur rebond et donc leur entraînement vers le filtre de collection. L'absence de ce dépôt sur le plateau du ChemPassTM laisse supposer une mauvaise impaction des particules supérieures à $10 \mu\text{m}$, en raison peut-être d'un débit trop fort.

Cette observation tend à montrer que l'écart observé entre le ChemPassTM et le Partisol est peut-être du à un problème de géométrie de l'impacteur ou un problème de débit. Le diamètre de coupure pourrait être ainsi modifié et au lieu de prélever la fraction PM_{10} on prélèverait une fraction plus importante, idem pour la fraction $\text{PM}_{2,5}$.

Une série de mesures, mise en œuvre par AIRNORMAND dans le cadre de l'étude GENOTOX'ER et visant à tester différents systèmes de contrôle du débit en sortie des impacteurs du ChemPassTM, a montré une forte divergence dans les résultats. En outre le dispositif recommandé par le département des sciences de l'environnement de Harvard et appliqué à nos essais semble sous-estimer d'environ 10 % le débit en sortie des impacteurs, indiquant une fuite probable dans le dispositif. Ce fait s'il s'avère vérifié, indiquerait que le volume d'échantillonnage du ChemPassTM a été sous-estimé de 10 % (et les concentrations surestimées de 10 %) mais indiquerait également que le diamètre de coupure des deux impacteurs a été modifié. Après discussion avec le constructeur des essais complémentaires vont être menés pour développer un dispositif de contrôle du débit plus fiable et de nouveaux tests en chambre d'exposition vont être réalisés afin de mesurer l'efficacité de chaque impacteurs et de quantifier l'influence de cette erreur de débit sur le diamètre de coupure.

Enfin, il est important de préciser que dans le cas du MiniPartisol, la tête d'échantillonnage permet de connecter directement le flexible du débitmètre en sortie de l'impacteur rendant ainsi le dispositif complètement étanche.

5.2 MESURES HAP

Une étude d'intercomparaison des méthodes d'extraction a été effectuée avant la campagne de terrain qui a été réalisée en période hivernale.

La comparaison des deux méthodes analytiques utilisées, dans l'étude Genotox'er (ChemPassTM) et dans la phase pilote HAP (DA-80), montre que les rendements d'extraction obtenus avec la méthode des ultrasons sont similaires pour l'acétonitrile et le dichlorométhane, mais toujours inférieures à ceux obtenus par ASE avec du dichlorométhane. On observe en moyenne des différences entre 20 et 30 % inférieures, avec pour l'ANT par exemple une différence allant jusqu'à 50 %.

La méthode analytique utilisée dans le programme Genotox'er (extraction aux ultrasons pendant 30 minutes avec de l'acétonitrile) bien qu'étant une méthode de référence (NIOSH 5506) pour les études d'hygiène, s'avère ne pas être très efficace pour l'étude des particules urbaines. Il conviendra de retenir ce résultat lors de l'interprétation des résultats.

La campagne de prélèvement effectuée sur le site AIRPARIF de Gennevilliers, montre les limites du ChemPassTM en ce qui concerne les concentrations mesurées. En effet, pour le B(a)P, il est impossible de quantifier des concentrations inférieures à 0.12 ng/m^3 , pour les autres HAP les concentrations limites mesurables étant supérieures. Dans notre cas, seulement 5 HAP sur les 12 étudiés ont pu être utilisés pour l'étude comparative, alors que nous nous trouvons en période hivernale, donc avec les concentrations en HAP les plus élevées.

L'analyse par régression linéaire des résultats obtenus pour les 5 HAP retenus (CHR, B(b)F, B(k)F, B(a)P et B(ghi)P) indique cependant qu'il existe une relation linéaire entre les deux méthodes avec une corrélation importante.

Les résultats du ChemPassTM sont toujours plus élevés que ceux du DA-80, avec ou sans correction des taux de rendement d'extraction. Les écarts les plus importants sont constatés pour les plus faibles concentrations. Il faut donc faire attention lors de l'interprétation des données qui se trouvent autour des limites de quantification de la méthode analytique.

6 CONCLUSION

L'étude comparative entre le ChemPassTM et différents échantillonneurs Partisol (comparaison gravimétrique) et DA-80 (comparaison HAP) a montré une surestimation systématique des concentrations par le ChemPassTM, aussi bien pour les mesures pondérales que pour celles des HAP. Cependant, les différentes observations montrent une relation linéaire et une très bonne corrélation, pour les PM₁₀, PM_{2,5} et HAP, entre le ChemPassTM et les deux échantillonneurs.

Une réponse aux écarts observés réside peut-être dans la perte de composés les plus volatils sur le filtre du Partisol et du DA-80, comme semblent l'indiquer certains auteurs qui mettent en avant la perte du nitrate d'ammonium. Cependant, cette hypothèse ne peut pas être retenue pour la mesure des HAP, les composés analysés lors de ces essais sont des produits beaucoup moins volatils que le nitrate d'ammonium. Rappelons à ce sujet que les mesures réalisées durant la campagne pilote nationale montrent une absence de ces composés dans la mousse PUF.

L'hypothèse la plus sérieuse que nous retenons, est celle d'un défaut de conception du ChemPassTM, résultant peut-être d'un problème de géométrie de l'orifice d'entrée de l'impacteur et/ou d'un débit de filtration mal approprié, modifiant ainsi le seuil de coupure des deux impacteurs PM₁₀ et PM_{2,5}. En outre, les mesures effectuées pour contrôler le débit en sortie des impacteurs du ChemPassTM montrent que le débit a pu être sous-estimé d'environ 10 %. Ces différentes observations ont été rapportées au constructeur et des essais complémentaires sont actuellement en cours chez R&P.

Enfin, il est important de souligner que le ChemPassTM, dans sa conception, reste un outil très bien adapté au suivi des études d'exposition individuelle. Cependant, si l'exploitation des données gravimétriques (à condition de corriger les défauts évoqués précédemment) est parfaitement acceptable, par contre en terme de spéciation, il s'avère que son utilisation présente certaines limites en atmosphère faiblement polluée, comme semble l'indiquer le résultat des mesures sur les HAP.

7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Boudet C, Zmirou D, Vestri V. Can one use air concentration data to estimate personal and population exposures to particles ? An approach within the Expolis study. *Sc Tot Environ*, 2001 (à paraître).

Chang IT, Sarnat J, Wolfson JM, Rojas-Bracho L, Suh HH, Koutrakis P. Development of a personal multipollutant exposure sampler for particulate matter and criteria gases. *Pollution atmosphérique*, n° spécial 40^{ème} anniversaire de l'APPA, décembre 1999, 31-9.

Demokritou P, Kavouras IG, Ferguson ST, Koutrakis P. Development and laboratory performance evaluation of a personal multipollutant sampler for simultaneous measurements of particulate and gaseous pollutants. Accepted for publication in journal *Aerosol Science and Technology*, 2000.

Norme EN 12341 « qualité de l'air – Détermination de la fraction MP₁₀ de matière particulaire en suspension – méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesure », juillet 1998.

Masclat P., Nikolau K. et Mouvier G. (1982). Optimisation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures polycycliques dans l'air, sur des prélèvements d'une heure. *Pollution Atmosphérique*, juillet-septembre 1982, 175-184.

Escrivá C., Viana E., Moltó J.C., Picó Y. and Mañes J. (1994). Comparison of four methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Journal of Chromatography A*, 676, 375-388.

Williams R, Suggs J, Rodes C, Lawless P, Zweidinger R, Kwok R, Creason J, Sheldon L. comparison of PM_{2.5} and PM₁₀ monitors. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* (2000) 10, 497 – 505.

Thomas K, Pellizzari E, Clayton A, Whitaker D, Shores R, Spengler J, Özkaynak H, Froehlich S, Wallace I. particle total exposure assessment methodology (PTEAM) 1990 study : method performance and data quality for personal, indoor, and outdoor monitoring. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* (1993) 3, 203 – 226.

Li Shou-Nan, Lundgren Dale A, Rovell-Rixx David. Evaluation of six inhalable aerosol samplers. *AIHAJ* (2000) 61, 506-516.

Blanchard O. Etude comparative entre le TEOM 1400 et différents préleveurs manuels sur filtre – Caractérisation physico-chimique de l'aérosol atmosphérique de Paris. INERIS DRC-01-27588-ERSA-OBI/449, Décembre 2001.

8 LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N° pages
A	Procédure de pesée des filtres	2
B	Résultats mesures gravimétriques	6
C	Résultats des HAP	6

Annexe A

Procédure de pesée des filtres

Procédure de pesée des filtres

- préparer chaque filtre dans une boîte de pétri référencée en vérifiant leur état (pas de trous, présence de débris...)
- placer les boîtes de pétri garnies de leur filtre, boîtes ouvertes, durant quarante huit heures dans la chambre de pesée contrôlée en température (20 ± 1)°C et en humidité relative (50 ± 3)%.
- lors de la pesée, mettre en marche la micro-balance METTLER MT5 et faire le zéro. Vérifier avec une masse étalon le bon fonctionnement de la micro-balance,
- avec une paire de pinces, saisir délicatement le filtre par sa bordure plastique et le déioniser, une seule fois, pendant dix secondes, ouvrir la balance, placer le filtre au centre du plateau, fermer la balance et attendre la stabilisation, noter la masse indiquée,
- ouvrir la balance, retirer le filtre du plateau et fermer la balance, attendre la remise à zéro de la balance, si une déviation est constatée, refaire le zéro,
- répéter ainsi l'opération de pesée sur chaque filtre trois fois, si la différence entre les trois masses est $> 4 \mu\text{g}$, répéter l'opération encore deux fois,
- pour chaque série de vingt filtres pesés, deux filtres témoins sont pesés dans les mêmes conditions afin de prendre en compte l'influence des facteurs environnementaux, une dérive éventuelle de la microbalance ou de l'opérateur. Les filtres témoins sont conservés durant toute la durée de la campagne d'échantillonnage dans la chambre de pesée.

Pour la pesée des filtres échantillonnées la procédure est identique.

Calcul de la masse de matière particulaire collectée sur un filtre.

Soient $Ti1$ et $Ti2$ les masses initiales des témoins avant l'échantillonnage et $Tf1$ et $Tf2$ les masses finales des témoins après l'échantillonnage, la moyenne des variations de masse des témoins est équivalent à :

$$\Delta T = 1/2[(Tf1 - Ti1) + (Tf2 - Ti2)]$$

Soient M_i la masse initiale du filtre avant l'échantillonnage (moyenne des trois pesées successives) et M_f la masse du filtre après l'échantillonnage (moyenne des trois pesées successives), la masse M de matière particulaire collectée est égale à :

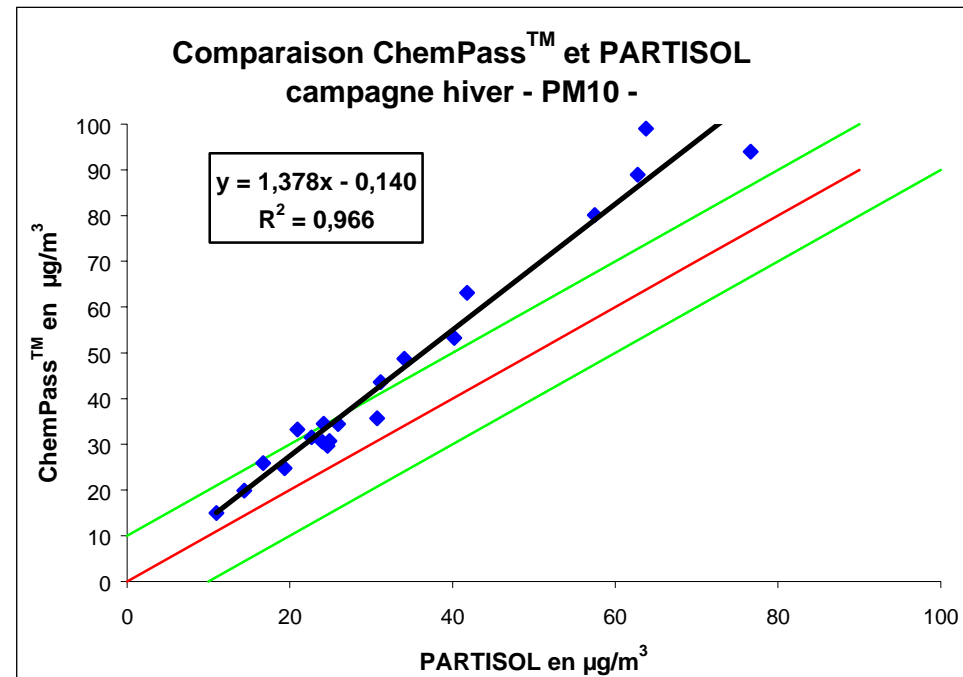
$$M = (M_f - M_i) \cdot \Delta T$$

Annexe B

Résultats des mesures pondérales

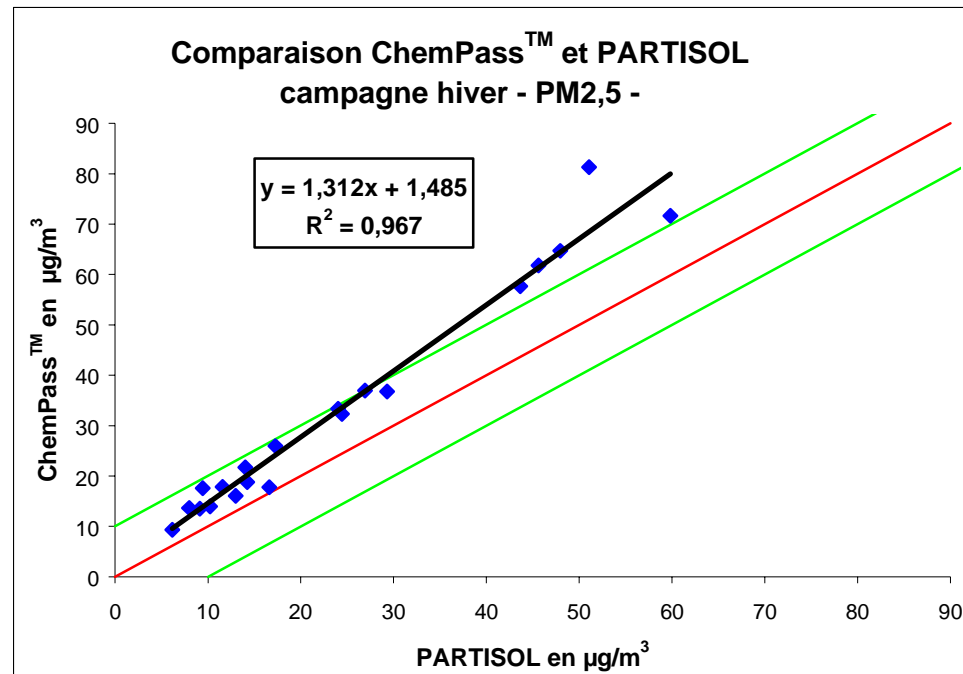
date	Partisol	ChemPass	X/Y
	PM10	PM10	
	X	Y	
du 6 au 8/2/02	24,6	29,6	1,20
du 9 au 11/2/02	24,1	34,5	1,43
du 11 au 13/2/02	30,7	35,7	1,16
du 13 au 15/2/02	21,0	33,3	1,59
du 16 au 18/2/02	76,7	94,0	1,23
du 18 au 20/2/02	24,9	30,8	1,24
du 20 au 22/2/02	24,0	30,5	1,27
du 23 au 25/2/02	19,4	24,7	1,28
du 27/2 au 1/3/02	14,4	19,9	1,38
du 2 au 4/3/02	40,2	53,2	1,32
du 4 au 6/3/02	62,7	89,0	1,42
du 6 au 8/3/02	41,8	63,1	1,51
du 9 au 11/3/02	25,9	34,5	1,33
du 13 au 15/3/02	34,1	48,7	1,43
du 16 au 18/3/02	22,7	31,5	1,39
du 18 au 20/3/02	11,0	14,9	1,36
du 20 au 22/3/02	16,7	25,8	1,54
du 23 au 25/3/02	31,1	43,6	1,40
du 25 au 27/3/02	63,8	99,0	1,55
du 27 au 29/3/02	57,5	80,2	1,39

Moy	33,4	45,8	1,37
N	20	20	



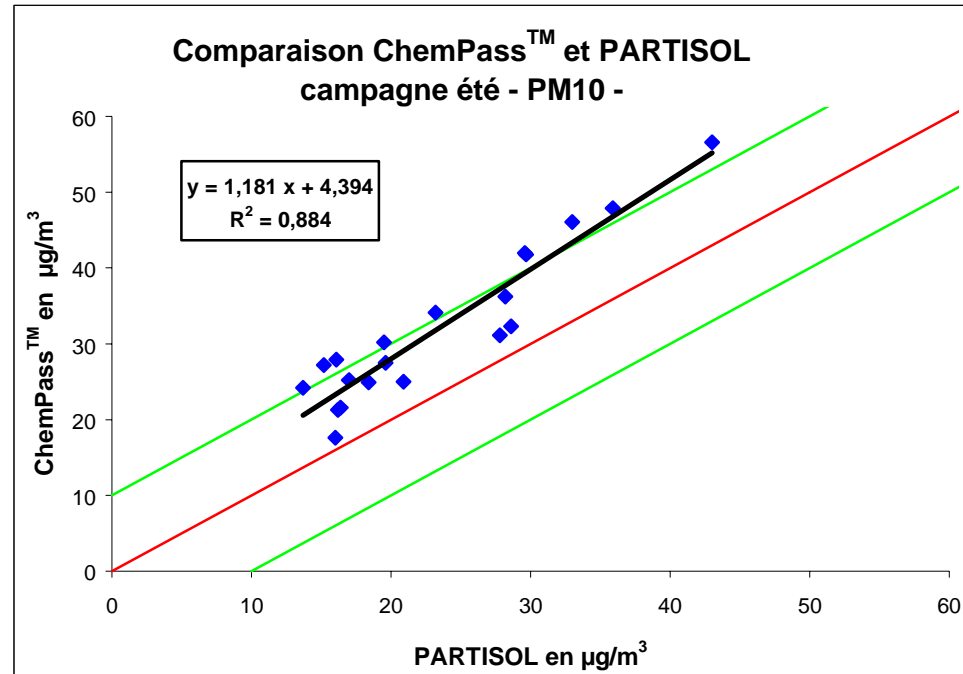
date	Partisol	ChemPass	X/Y
	PM2.5	PM2.5	
	X	Y	
du 6 au 8/2/02	13,0	16,0	1,24
du 9 au 11/2/02	10,2	13,9	1,36
du 11 au 13/2/02	14,2	18,7	1,32
du 13 au 15/2/02	16,6	17,8	1,07
du 16 au 18/2/02	59,8	71,7	1,20
du 20 au 22/2/02	11,6	17,8	1,54
du 23 au 25/2/02	9,4	17,6	1,86
du 27/2 au 1/3/02	8,0	13,7	1,71
du 2 au 4/3/02	29,3	36,8	1,26
du 4 au 6/3/02	48,0	64,7	1,35
du 6 au 8/3/02	24,4	32,3	1,32
du 9 au 11/3/02	14,0	21,7	1,55
du 11 au 13/3/02	43,6	57,7	1,32
du 13 au 15/3/02	26,9	37,0	1,37
du 16 au 18/3/02	17,3	25,9	1,50
du 18 au 20/3/02	6,2	9,3	1,51
du 20 au 22/3/02	9,1	13,5	1,48
du 23 au 25/3/02	24,0	33,4	1,39
du 25 au 27/3/02	51,1	81,3	1,59
du 27 au 29/3/02	45,6	61,7	1,35

Moy	24,1	33,1	1,42
N	20	20	



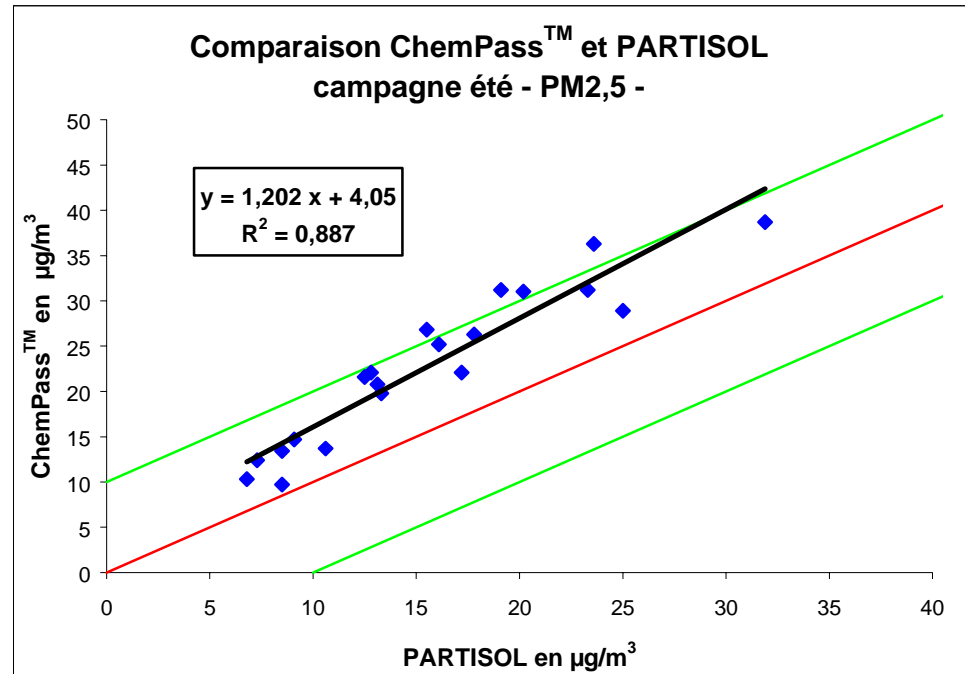
date	Partisol	ChemPass	X/Y
	PM10	PM10	
	X	Y	
du 6 au 8/7	17,0	25,2	1,48
du 8 au 10/7	18,4	24,9	1,35
du 10 au 12/7	16,4	21,6	1,32
du 13 au 15/7	23,2	34,1	1,47
du 15 au 17/7	28,2	36,2	1,28
du 17 au 19/7	28,6	32,3	1,13
du 20 au 22/7	19,6	27,5	1,40
du 22 au 24/7	20,9	25,0	1,20
du 24 au 26/7	19,5	30,2	1,55
du 31/7 au 2/8	13,7	24,2	1,77
du 3 au 5/8	16,1	27,9	1,73
du 5 au 7/8	33,0	46,1	1,40
du 10 au 12/8	15,2	27,2	1,79
du 12 au 14/8	29,7	41,8	1,41
du 24 au 26/8	29,6	42,0	1,42
du 26 au 28/8	43,0	56,6	1,32
du 28 au 30/8	35,9	47,9	1,33
Du 31 au 2/9	16,2	21,3	1,31
du 2 au 4/9	27,8	31,1	1,12
du 9 au 11/9	16,0	17,6	1,10

Moy	23,4	32,0	1,39
N	20	20	



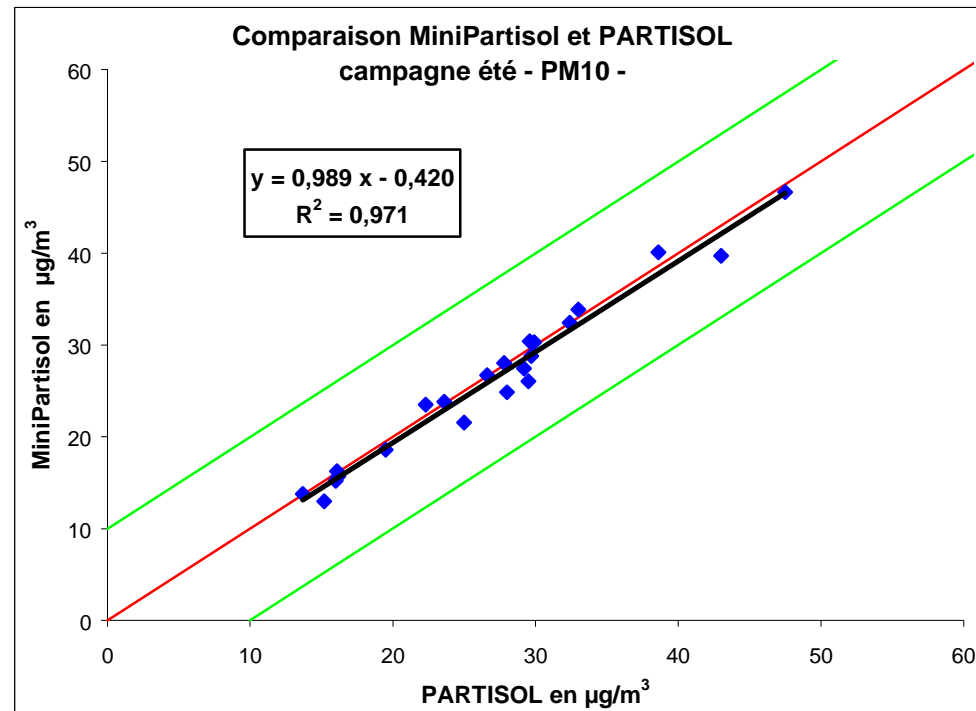
date	Partisol	ChemPass	X/Y
	PM2,5	PM2,5	
	X	Y	
du 6 au 8/7	10,6	13,7	1,29
du 8 au 10/7	9,1	14,7	1,62
du 10 au 12/7	7,3	12,4	1,70
du 13 au 15/7	16,1	25,2	1,57
du 15 au 17/7	15,5	26,8	1,73
du 17 au 19/7	17,8	26,3	1,48
du 20 au 22/7	13,3	19,8	1,49
du 29 au 31/7	20,2	31,0	1,53
du 31/7 au 2/8	6,8	10,3	1,51
du 3 au 5/8	12,8	22,1	1,73
du 5 au 7/8	23,6	36,3	1,54
du 12 au 14/8	12,5	21,6	1,73
du 17 au 19/8	19,1	31,2	1,63
du 21 au 23/8	13,1	20,8	1,59
du 24 au 26/8	23,3	31,2	1,34
du 26 au 28/8	31,9	38,7	1,21
Du 31 au 2/9	8,5	9,7	1,14
du 2 au 4/9	17,2	22,1	1,28
du 4 au 6/9	25,0	28,9	1,16
du 9 au 11/9	8,5	13,4	1,58

Moy	15,6	22,8	1,49
N	20	20	



date	Partisol PM10	MiniPartisol PM10 5 litres/ min	X/Y
	X	Y	
du 24 au 26/7	19,5	18,6	1,05
du 29 au 31/7	32,4	32,4	1,00
du 31/7 au 2/8	13,7	13,8	0,99
du 3 au 5/8	16,1	16,2	0,99
du 5 au 7/8	33,0	33,9	0,97
du 7 au 9/8	22,3	23,5	0,95
du 10 au 12/8	15,2	13,0	1,17
du 12 au 14/8	29,7	28,8	1,03
du 17 au 19/8	29,2	27,5	1,06
du 19 au 21/8	28,0	24,8	1,13
du 21 au 23/8	26,6	26,7	1,00
du 24 au 26/8	29,6	30,4	0,97
du 26 au 28/8	43,0	39,7	1,08
du 31/8 au 2/9	16,2	15,7	1,03
du 2 au 4/9	27,8	28,1	0,99
du 4 au 6/9	38,6	40,1	0,96
du 9 au 11/9	16,0	15,2	1,05
du 14 au 16/9	23,6	23,8	0,99
du 16 au 18/9	29,9	30,3	0,99
du 18 au 20/9	47,5	46,7	1,02
du 23 au 25/9	25,0	21,5	1,16
du 25 au 27/9	29,5	26,1	1,13

Moy	26,9	26,2	1,03
N	22	22	



Annexe C

Résultats des HAP

Resultats en ng/m³

		06/02/02		09/02/02		11/02/02		13/02/02		16/02/02	
		Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80
<i>Composés</i>											
Phénanthrène	PHE	0,58	0,08	0,56	0,02	0,47	0,04	0,70	0,12	0,75	0,11
Anthracène	ANT		0,01		0,01		0,01		0,02		0,02
Fluoranthène	FL		0,22		0,09		0,18	0,40	0,47	1,00	0,32
Pyrène	PY		0,20		0,09		0,23	0,24	0,51	0,88	0,31
Benzo(a)anthracène	B(a)A	0,15	0,28		0,09	0,12	0,17	0,26	0,37	1,83	0,35
Chrysène	CHR	0,15	0,34		0,12	0,22	0,22	0,38	0,46	2,62	0,47
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	0,52	0,68	0,20	0,30	0,12	0,41	0,60	0,74	3,37	0,78
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	0,21	0,22	0,08	0,11	0,08	0,14	0,28	0,25	1,35	0,24
Benzo(a)pyrène	B(a)P	0,17	0,34	0,06	0,12		0,22	0,22	0,29	1,92	0,48
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(ah)A	0,06	0,13	0,22	0,04	0,27	0,09		0,11	0,44	0,22
Benzo(g,h,i)perylène	B(ghi)P	0,71	0,68		0,29		0,41	0,64	0,64	3,00	0,67
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	IP	0,48	0,65		0,29		0,39	0,48	0,64	3,42	0,60

Resultats en ng/m ³		18/02/02		20/02/02		23/02/02		25/02/02		27/02/02	
		Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80
<i>Composés</i>											
Phénanthrène	PHH	0,88	0,03		0,06	0,70		0,80		0,79	0,05
Anthracène	ANT		0,01		0,01		0,03		0,02		0,01
Fluoranthène	FL	0,25	0,09		0,20	0,21	0,00	0,24	0,00	0,25	0,24
Pyrène	PY		0,10		0,18	0,06	0,11	0,04	0,07	0,10	0,23
Benzo(a)anthracène	B(a)A	0,19	0,12		0,23	0,04	0,12	0,04	0,07	0,12	0,23
Chrysène	CHR	0,27	0,15		0,30	0,10	0,13	0,08	0,08	0,17	0,31
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	0,90	0,36		0,60	0,29	0,16	0,25	0,11	0,40	0,39
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	0,27	0,13		0,17	0,12	0,32	0,10	0,28	0,17	0,16
Benzo(a)pyrène	B(a)P	0,21	0,17		0,27	0,12	0,12	0,10	0,08	0,21	0,23
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(a,h)A	0,29	0,05		0,14	0,04	0,15	0,04	0,15	0,06	0,06
Benzo(ghi)perylene	B(ghi)P	0,67	0,29		0,44	0,29	0,03	0,24	0,03	0,40	0,38
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	IP	0,50	0,33		0,48	0,29	0,26	0,14	0,23	0,17	0,35

Resultats en ng/m³

		02/03/02		04/03/02		06/03/02		09/03/02		11/03/02	
		Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80
<i>Composés</i>											
Phénanthrène	PHE	1,04	0,26	1,69	0,30	0,98	0,21	0,80	0,18	1,12	0,40
Anthracène	ANT		0,04		0,05		0,04		0,02		0,03
Fluoranthène	FL	0,73	0,77	0,52	0,87	0,36	0,42	0,35	0,30	0,61	0,42
Pyrène	PY	0,49	0,99	0,35	0,81	0,26	0,57	0,16	0,38	0,45	0,30
Benzo(a)anthracène	B(a)A	1,65	1,37	0,85	0,76	0,48	0,57	0,29	0,37	1,39	0,94
Chrysène	CHR	2,29	1,67	1,19	1,04	0,70	0,80	0,41	0,49	1,65	1,09
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	3,24	2,20	2,17	2,14	1,12	1,07	0,71	0,66	2,73	2,21
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	1,35	0,94	0,87	0,85	0,46	0,42	0,31	0,28	1,08	0,96
Benzo(a)pyrène	B(a)P	1,82	1,80	1,21	1,34	0,66	0,79	0,47	0,43	1,86	1,78
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(ah)A	0,33	0,51	0,23	0,34	0,12	0,26	0,08	0,10	0,33	0,55
Benzo(g,h,i)perylène	B(ghi)P	2,51	1,86	1,79	1,77	1,22	1,28	0,73	0,68	2,41	2,11
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	IP	1,67	1,73	1,46	1,36	0,98	0,95	0,61	0,38	1,98	1,36

Resultats en ng/m3		13/03/02		16/03/02		18/03/02		20/03/02		23/03/02	
		Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80	Chempass PM10	DA80
<i>Composés</i>											
Phénanthrène	PHE	0,83	0,16	1,77	0,12			0,88	0,07	0,93	0,30
Anthracène	ANT		0,01						0,00		0,02
Fluoranthène	FL	0,38	0,38	0,47	0,26			0,26	0,09	0,53	0,89
Pyrène	PY	0,17	0,25	0,14	0,12			0,09	0,13	0,44	0,88
Benzo(a)anthracène	B(a)A	0,54	0,60	0,47	0,29			0,07	0,10	0,40	0,69
Chrysène	CHR	0,73	0,72	0,63	0,39			0,09	0,14	0,71	0,97
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	1,38	1,29	1,77	1,55			0,23	0,39	1,29	1,28
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	0,56	0,54	0,74	0,64			0,12	0,11	0,47	0,49
Benzo(a)pyrène	B(a)P	0,58	0,78	0,74	0,75			0,09	0,11	0,42	0,85
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(a)A	0,15	0,32	0,19	0,21			0,12	0,10	0,11	0,19
Benzo(g,h,i)perylène	B(ghi)P	1,10	0,99	1,47	1,17			0,28	0,34	1,07	1,06
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	IP	0,75	0,81	0,65	0,81			0,14	0,22	0,18	0,70

Resultats en ng/m³

		25/03/02		27/03/02	
		Chempass PM10	DA 80	Chempass PM10	DA 80
<i>Composés</i>					
Phénanthrène	PHE	0,94	0,39	1,08	0,53
Anthracène	ANT		0,02		0,13
Fluoranthène	FL	0,68	0,67	0,88	0,98
Pyrène	PY	0,40	0,42	0,68	0,83
Benzo(a)anthracène	B(a)A	0,70	0,64	1,00	1,00
Chrysène	CHR	1,14	0,98	1,34	1,29
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	2,14	1,89	2,46	1,95
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	0,80	0,75	0,82	0,77
Benzo(a)pyrène	B(a)P	0,98	1,15	1,26	1,31
Dibenzo(a,h)anthracène	DB(ah)A	0,30	0,25	0,34	0,25
Benzo(g,h,i)perylène	B(ghi)P	1,54	1,39	1,56	1,45
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	IP	0,24	1,18	0,60	1,13

LISTE DE DIFFUSION

Nom	Adresse/Service	Nb
D.Rouyer	Dossier maître	1
O.Blanchard		1
E.Leoz		1
R.Aujay		1
MP.Strub		1
N.Guillaumet		1
MEDD		
ASSQA		
LCSQA		

TOTAL **6**

Travail	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur	O.Blanchard E.Leoz			
Responsable d'affaire	O.Blanchard			
Relecteur				
Vérificateur	R.Perret			
Approbateur	M.Ramel			

Fin du Complément non destiné au client