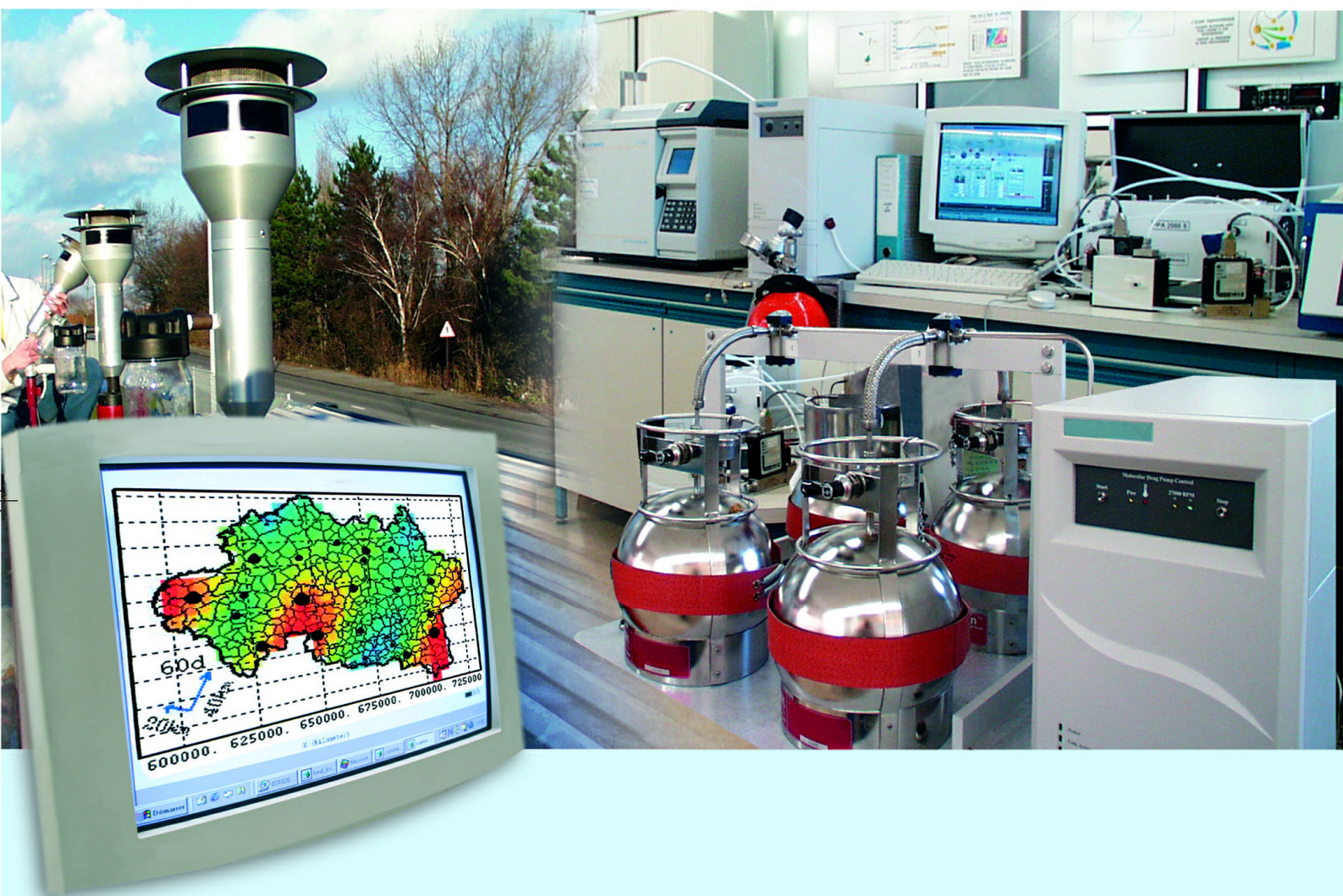




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Surveillance des HAP

Rapport 2/2

Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant

Mise à jour de mai 2007

Version finale

Eva LEOZ-GARZIANDIA



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'Ecologie
et du Développement Durable

Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Etude : Surveillance des HAP

Programme financé par
la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Mise à jour de mai 2007

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

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

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ.....	4
2. INTRODUCTION	6
3. RECOMMANDATIONS POUR LE PRÉLÈVEMENT ET L'ANALYSE DU B(A)P ET DES AUTRES HAP DANS L'AIR AMBIANT	7
3.1 Normes disponibles.....	8
3.1.1 Norme européenne EN 15549.....	8
3.2 Composés à mesurer.....	9
3.3 Prélèvement.....	9
3.3.1 Appareil de prélèvement.....	10
3.3.1.1 Etalonnage de l'appareil.....	10
3.3.1.2 Nettoyage de l'appareil.....	11
3.3.1.3 Transport de l'appareil.....	11
3.3.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain	11
3.3.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain.....	11
3.3.2 Scrubbers à ozone.....	11
3.3.3 Supports de prélèvement.....	12
3.3.3.1 Type des filtres	12
3.3.3.2 Mousses en polyuréthane (PUF).....	13
3.3.3.3 Conditionnement et stockage	13
3.3.3.4 Blancs analytiques	13
3.3.3.5 Manipulation et préparation des supports avant prélèvement	14
3.3.4 Matériel annexe	14
3.3.5 Mise en place du prélèvement.....	14
3.3.5.1 Transport des supports de prélèvement avant et après prélèvement	14
3.3.5.2 Durée du prélèvement.....	15

3.3.5.3	Fréquence du prélèvement.....	15
3.3.5.4	Blancs de terrain.....	15
3.3.5.5	Stockage des supports après prélèvement.....	16
3.3.5.6	Données complémentaires	16
3.4	Analyse des HAP.....	16
3.4.1	Stockage avant analyse.....	16
3.4.2	Blancs de laboratoire	16
3.4.3	Limites de détection et de quantification	17
3.4.4	Extraction des filtres et concentration de l'extrait.....	18
3.4.4.1	Rendement d'extraction.....	18
3.4.5	Purification de l'extrait.....	18
3.4.6	Analyse	19
3.5	Rendu des résultats.....	19
3.6	Estimation des incertitudes.....	20
3.6.1	Incertitudes liées au prélèvement et au transport	21
3.6.2	Incertitudes liées à l'analyse	23
4.	PRÉLÈVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES.....	24
5.	PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DÉPÔTS	25
5.1	Normes disponibles	25
5.1.1	Norme X 43-014.....	25
5.1.2	Norme NF EN ISO 17993	25
5.2	HAP à mesurer	26
5.3	Choix des sites de prélèvement	26
5.4	Prélèvement	26
5.4.1	Appareil de prélèvement.....	26
5.4.1.1	Nettoyage du collecteur.....	26
5.4.1.2	Placement du collecteur	26

5.4.2 Mise en place du prélèvement	27
5.4.2.1 Durée et fréquence du prélèvement	27
5.4.2.2 Stockage des supports après prélèvement	27
5.5 Analyse des HAP	27
5.5.1 Stockage avant analyse	27
5.5.2 Blancs de laboratoire	27
5.5.3 Limites de détection et de quantification	27
5.5.4 Méthode analytique	28
5.5.4.1 Rendement d'extraction	28
5.6 Rendu des résultats	28
5.7 Estimation des incertitudes	28
6. MÉTHODES DE MODÉLISATION POUR LES HAP	30
6.1 Méthodes de modélisation	30
6.2 Techniques d'estimation objective	32
6.3 Estimation des incertitudes	33
7. LISTE DES ANNEXES	34

1. RESUME

Ce rapport est une mise à jour du rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant rédigé en 2004 (Leoz-Garziandia E. : Surveillance des HAP : Recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) préconisés par la IV^{ème} directive fille. Rapport 3/4, LCSQA 2004, convention 04000087 - décembre 2004), il s'articule de la façon suivante :

- Un chapitre sur le prélèvement et l'analyse du benzo[a]pyrène (B[a]P) et des autres HAP dans l'air ambiant :

Les mises à jour les plus importantes ont été effectuées dans ce chapitre, en particulier pour ce qui concerne, les recommandations sur l'utilisation des appareils haut et bas débit, l'utilisation des supports de prélèvement pour le prélèvement et l'analyse des HAP « autres » que le B[a]P.

Compte tenu des résultats obtenus lors du programme pilote, et suite aux derniers essais d'inter comparaison organisés par le LCSQA, la préconisation, par exemple, de l'utilisation des appareils de prélèvement haut débit reste d'actualité.

Des recommandations sont également données aux laboratoires qui travailleront avec les associations de surveillance quant aux limites de quantification à atteindre et à la réalisation des blancs, en accord avec les préconisations de la future norme CEN.

Une liste des sources contribuant à l'estimation de l'incertitude globale (prélèvement et analyse) est également proposée.

- Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse autour des sources ponctuelles :

Le traitement de cette problématique par la directive ne nous paraissant pas très clair, nous travaillons au sein du GT « polluants de la IV^{ème} directive fille » afin de proposer la meilleure méthode possible pour appréhender ce type de sources pour la surveillance des HAP.

- Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts :

La prise en compte de la mesure des dépôts par la directive a été très tardive, et ce n'est que fin 2005 que le groupe de travail 21 du CEN TC264 a pris en charge le travaux pour la rédaction d'une norme européenne. Nous suivons les travaux de ce groupe. Les essais analytiques n'ont pas encore démarré et les études sur le terrain ne se termineront pas avant fin 2008.

De ce fait ce chapitre reste inchangé par rapport à la version de 2004.

- **Un chapitre concernant la modélisation :**

Les textes réglementaires européens introduisent, la prise en compte de la modélisation et de l'analyse objective de manière conditionnelle, afin de produire un niveau d'information sur la qualité de l'air, complémentaire aux mesures.

Ce chapitre a légèrement été modifié avec les derniers travaux réalisés dans ce domaine. L'utilisation de la modélisation pour le B[a]P reste à ce jour du domaine de la recherche.

Dans l'attente de la publication définitive de la norme EN 15549 pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant, ce rapport veut apporter aux AASQA un maximum de réponses afin de démarrer au plus vite la mesure des HAP dans le respect des exigences de la directive.

Il convient de noter qu'en dehors des mentions précises aux textes réglementaires (directive 2004/107/CE, norme EN 15549) les recommandations qui suivent sont issues de notre expérience dans le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air.

Ce rapport sera remis à jour dès que de nouveaux éléments nécessaires à la mesure des HAP selon la directive seront disponibles.

2. INTRODUCTION

Comme préconisé dans la IV^{ème} directive fille (2004/107/CE), la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des métaux dans l'air ambiant devient obligatoire dans les états membres à partir du 15 février 2007.

L'expérience acquise par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) ayant participé au programme pilote et par ceux continuant à mesurer les HAP en routine, a permis de mettre en évidence quelques difficultés liées à la mise en place de la surveillance de ces composés sur le terrain.

En parallèle, l'INERIS participe à l'élaboration de la future norme européenne (prEN15549) pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P au sein du groupe CEN TC 264 WG 21. L'état d'avancement de la rédaction de la norme ainsi que les discussions au sein du groupe nous apportent des informations de premier ordre concernant les préconisations et/ou contraintes de la future norme.

Les enseignements tirés de toutes ces années de travail menées en étroite collaboration entre les AASQA, les laboratoires d'analyse et le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), ainsi que de notre participation au groupe de travail 21 du CEN, nous permettent aujourd'hui de mettre à jour le rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant rédigé en 2004 (Leoz-Garziandia E. : Surveillance des HAP : Recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) préconisés par la IV^{ème} directive fille. Rapport 3/4, LCSQA 2004, convention 04000087 - décembre 2004).

Les aspects concernant la stratégie de prélèvement ne seront pas abordés dans ce rapport, puisque cette discussion est menée au sein d'un groupe de travail national concernant les polluants de la IV^{ème} directive fille, animé par l'ADEME, dans lequel sont représentés les AASQA, le MEDD et le LCSQA. Un rapport mentionnant les conclusions du groupe de travail devrait paraître courant 2007. Sont discutés dans ce groupe :

- les critères sur le zonage au sein des AASQA,
- le choix des sites de prélèvement en zone urbaine, proximité automobile, proximité industrielle,
- le nombre de sites à instrumenter pour la réalisation des évaluations préliminaires,
- la périodicité des mesurages et méthodes à appliquer pour la réalisation des évaluations préliminaires...

L'annexe 1 présente la fiche LCSQA des travaux 2006.

3. RECOMMANDATIONS POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU B(A)P ET DES AUTRES HAP DANS L'AIR AMBIANT

Le projet de norme européenne sur le prélèvement et l'analyse du benzo(a)pyrène dans l'air ambiant (prEN 15549) a été soumis au vote des états membres en 2006.

Dans l'attente de sa publication, au vu de l'avancement des travaux et compte tenu de la dernière réunion du groupe de travail 21 du CEN, qui s'est tenue les 22 et 23 février 2007 à Bruxelles, dans laquelle toutes les questions posées par les différents états membres ont été discutées et approuvées ou rejetées, le cas échéant, on peut dire, à ce jour, que **toutes les préconisations de cette norme doivent être mises en œuvre à partir de maintenant.**

Une question subsiste cependant concernant l'utilisation des « scrubbers à ozone » lors du prélèvement. En effet, lors de la dernière réunion du groupe CEN l'utilisation de ces scrubbers a fortement été remise en cause (voir Cr de la réunion CEN en annexe 2). Les principales raisons étaient :

- L'absence de validation du scrubber dans des différentes conditions : des derniers résultats montrent une nette diminution de l'efficacité des scrubbers en présence d'atmosphère humide après seulement deux heures de prélèvement,
- L'absence d'équivalence vis à vis de la norme EN 12341 (PM₁₀) des dispositifs munis de scrubber présents sur le marché,
- Le nombre insuffisant des données obtenues lors des essais terrain du WG21 (<60) qui ne permet pas la validation de la méthode,
- L'absence sur le marché d'un nombre suffisant d'appareils munis de scrubbers : un seul appareil (partisol spéciation) est actuellement disponible (appareil bas débit, non recommandé par le LCSQA et non équivalent à la norme EN 12341).

Un courrier décrivant les problèmes concernant les scrubbers ainsi que les différentes propositions du WG 21 sera envoyé à la commission pour qu'une décision puisse être prise lors du prochain TC 264 qui aura lieu en mai 2007 à Berlin.

De ce fait, et en attendant les informations du TC 264, l'utilisation des scrubbers n'est pas d'actualité.

Cependant, et en attendant la décision du TC 264, comme préconisé par la directive, tous les appareils de prélèvement suivant les prescriptions de la norme EN 12341¹ peuvent être utilisés pour le prélèvement des HAP préconisés par la directive.

¹ EN 12341. Détermination de la fraction PM₁₀1 de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage.

Il convient de noter lors de la lecture de ce rapport, qu'en dehors des mentions précises aux textes réglementaires (directive 2004/107/CE, norme EN 15549) les recommandations qui suivent sont issues de notre expérience en matière de prélèvement et d'analyse des HAP dans l'air.

De plus, il est important de signaler que la future norme CEN (EN 15549) a été rédigée pour le prélèvement et analyse du B[a]P dans l'air ambiant exclusivement. Dans la mesure où des HAP complémentaires doivent être surveillés comme préconisé par la directive, des recommandations spécifiques à la mesure des HAP autres que le B[a]P sont précisées en cas de besoin.

3.1 NORMES DISPONIBLES

Comme il a été dit précédemment, au vu de l'avancement des travaux du groupe de travail 21 du CEN, et même si la norme n'a pas encore été publiée, on peut dire à ce jour, que **toutes les préconisations de la norme CEN 15549 doivent être mises en œuvre à partir de maintenant.**

Pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO pourraient être utilisées. Ces normes sont présentées succinctement en annexe 3.

3.1.1 NORME EUROPEENNE EN 15549

Air Quality – Standard method for the determination of the concentrations of benzo[a]pyrene in ambient air

Sont présentés dans ce chapitre les préconisations générales de la norme exclusivement.

Il s'agit d'une norme européenne soumise au vote fin 2006 auprès des états membres.

Cette norme est applicable dans les gammes de concentrations suivantes : entre 0,05 ng/m³ et environ 20 ng/m³ de B[a]P.

Elle ne concerne que le B[a]P qui doit être mesuré sur les particules PM₁₀ avec un appareil de prélèvement conforme à la norme EN 12341. Les filtres utilisés doivent être en fibre de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm.

La durée de prélèvement est de 24 heures (imposé par la directive 2004/107/CE).

Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le reflux, le bain à ultrasons, l'ASE et les micro-ondes.

Plusieurs solvants d'extraction, voire des mélanges des solvants, sont également proposés : toluène, dichlorométhane, hexane/acétone, dichlorométhane/hexane.

Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée si besoin.

Deux méthodes analytiques sont possibles :

- analyse par HPLC/fluorescence ou barrettes de diodes, avec par exemple, l'utilisation du 6-methylchrysène comme étalon interne,
- analyse par CG/SM avec par exemple, l'utilisation du perylène-d12 comme étalon interne.

L'incertitude de mesure doit être inférieure à 50 % (imposé par la directive 2004/107/CE).

3.2 COMPOSES A MESURER

Le composé à mesurer sur tous les points est le B[a]P sur la fraction PM₁₀ (le B[a]P se trouve majoritairement en phase particulaire). De ce fait, la norme EN 15549 préconise exclusivement un prélèvement sur filtre.

Dans la directive 2004/107/CE, une liste de HAP supplémentaires, à mesurer sur un nombre limité de sites, est donnée afin d'évaluer la contribution du B(a)P dans le mélange.

Les composés à mesurer sont au minimum : B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP et DB[ah]A. Tous les composés proposés par la directive se trouvent essentiellement en phase particulaire également, de ce fait, un prélèvement sur filtre reste suffisant.

Lors du programme pilote la contribution du B[a]P par rapport à la somme des HAP proposés par la directive a été évaluée entre 15 et 20 % (17 %) en moyenne tous sites confondus. Dans le cas où les mesures ne confirmeraient pas ce ratio, la commission devrait être alertée. Ceci pourrait conduire à une remise en question du choix du B[a]P en tant que traceur.

3.3 PRELEVEMENT

Le choix de l'appareil de prélèvement doit se faire d'une part, en fonction des préconisations de la directive 2004/107/CE :

- Mesure du B[a]P et des autres HAP dans la fraction PM₁₀
- 24 heures de prélèvement

et d'autre part, en fonction de la capacité des laboratoires d'analyse à atteindre les gammes d'application et des limites de quantification préconisées par la norme EN 15549 qui sont variables en fonction du volume de prélèvement :

- limite de détection en dessous de 4% de la valeur cible, c'est à dire en dessous de 0,04 ng/m³ de B[a]P (0,96 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 24 m³ d'air (bas débit) et/ou 28,2 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 720 m³ d'air (haut débit)).

Pour rappel, les concentrations du B[a]P ainsi que des autres HAP rencontrées lors du programme pilote étaient très faibles en période estivale.

3.3.1 APPAREIL DE PRELEVEMENT

Aussi bien la directive 2004/107/CE que la norme EN 15549 préconisent l'utilisation d'un appareil de prélèvement conforme à la norme EN 12341.

De ce fait, un appareil de référence ou des appareils équivalents à cette norme peuvent être utilisés qu'ils soient bas et/ou haut débit.

Cependant, compte tenu des incertitudes de mesure fixées par la directive 2004/107/CE (50 %) ainsi que des résultats obtenus lors des campagnes d'inter comparaison entre différents laboratoires réalisées par l'INERIS en 2004 et en 2006 (voir rapports LCSQA, « essai inter laboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », rapport 1, convention 04000087 de juin 2004, et rapport 1/2, convention 2006 de décembre 2006), **nous recommandons l'utilisation d'un appareil haut débit (débit supérieur à 15 m³/h) muni d'une tête PM 10 équivalente à la norme EN 12341.**

L'utilisation d'un appareil haut débit, permet d'éviter des problèmes analytiques dus aux faibles concentrations estivales des HAP et aux limites de détection des laboratoires qui conduisent à une dispersion importante des résultats et à un non-respect des incertitudes fixées par la directive.

3.3.1.1 ETALONNAGE DE L'APPAREIL

Les procédures d'étalonnage sont normalement décrites dans les manuels d'utilisation des appareils de prélèvement. Par ailleurs, les procédures qualité en vigueur dans les AASQA, précisent bien la fréquence ainsi que les méthodes d'étalonnage les plus appropriées.

Pour la plupart des appareils de prélèvement, 3 grandeurs sont à étalonner : la température, la pression et le débit.

- La température :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un thermomètre de référence et recommandé.

- La pression :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un baromètre de référence est recommandé.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé sur des lieux situés à des altitudes différentes, un étalonnage systématique à chaque déplacement devient indispensable.

- Le débit :

Une vérification du débit avec un compteur à gaz et un étalonnage au minimum annuel à l'aide d'un volumètre de référence² est recommandée.

La norme EN 15549 précise que la différence entre le débit nominal et le débit mesuré doit être inférieure et/ou égale à $\pm 2\%$.

² Dans le cas des DA-80 l'installation d'un module spécifique sur la carte électronique est nécessaire

3.3.1.2 NETTOYAGE DE L'APPAREIL

Le nettoyage de la tête de prélèvement tous les deux mois afin d'enlever les grosses particules déposées est recommandé. Le nettoyage s'effectue avec de l'eau faiblement savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage sur une surface propre.

Les supports de filtres doivent également être nettoyés après chaque utilisation, avec de l'eau savonneuse et rincés avec de l'eau déminéralisée.

Les AASQA qui ont un laboratoire pourront rincer les têtes de prélèvement avec de l'acétone pour éliminer toute trace d'eau (attention à la présence des joints en viton, qui ne doivent pas être mis en contact avec des solvants).

3.3.1.3 TRANSPORT DE L'APPAREIL

Il convient d'éviter de transporter l'appareil couché, position susceptible de conduire à un desserrage des vis, ou à un déclipsage des connectiques. L'idéal est le transport debout.

3.3.1.4 PLACEMENT DE L'APPAREIL SUR LE TERRAIN

Lors du programme pilote, nous n'avons pas observé de problèmes de volatilisation durant un prélèvement de 24 heures, pour les HAP mentionnés par la directive 2004/107/CE, bien que les appareils de prélèvement placés à l'extérieur soient soumis à de hautes températures. De ce fait, les appareils peuvent être placés indifféremment, à l'intérieur ou à l'extérieur d'un local.

Remarquons néanmoins, que le placement de l'appareil à l'intérieur d'un local, facilite la manipulation des filtres, avant et après prélèvement, et diminue les problèmes liés aux intempéries et au vandalisme.

3.3.1.5 UTILISATION DE L'APPAREIL SUR LE TERRAIN

Les normes EN 12341 ainsi que la norme EN 15549 préconisent le graissage des plateaux d'impaction des têtes de prélèvement PM₁₀ avec la graisse recommandée par le constructeur.

Le chauffage des têtes PM₁₀, n'est pas nécessaire pour des températures supérieures à 5 °C.

Les cartes d'acquisition des appareils doivent être vérifiées régulièrement.

3.3.2 SCRUBBERS A OZONE

Depuis deux ans, et suite à un mandat de la commission, les travaux du CEN ont pris en compte la problématique liée aux possibles pertes du B(a)P par réaction avec l'ozone durant le prélèvement.

Le seul appareil disponible sur le marché proposant un scrubber à ozone (filtre à ozone) positionné en amont du filtre de prélèvement a été rajouté aux essais terrain réalisés par le groupe de travail 21 du CEN. Il s'agit de l'appareil Spéciation de chez R&P.

Suite aux résultats obtenus, l'utilisation d'un scrubber à ozone sur les sites ayant des moyennes annuelles au dessus de $0,5 \text{ ng/m}^3$ avait été préconisé dans la norme EN 15549 qui a été soumise au vote.

Lors de la dernière réunion du groupe CEN les 22 et 23 février 2007 (raison pour laquelle une mise à jour de ce rapport a été effectuée en mai 2007) qui devait discuter sur les questions soulevées par les états membres lors de l'enquête, l'utilisation de ces scrubbers a fortement été remise en cause (voir annexe 2). Les principales raisons étaient :

- L'absence de validation du scrubber dans différentes conditions d'utilisation (humidité, durée, concentrations en ozone...) : quelques résultats présentés par les Allemands lors de cette réunion, montraient une nette diminution de l'efficacité des scrubbers en présence d'atmosphère humide après seulement deux heures de prélèvement,
- L'absence d'équivalence vis à vis de la norme EN 12341 (PM_{10}) des dispositifs munis de scrubber présents sur le marché,
- Le nombre insuffisant des données obtenues lors des essais terrain du WG21 (<60) ne permet pas la validation de la méthode,
- L'absence sur le marché d'un nombre suffisant d'appareils munis de scrubbers : un seul appareil (partisol spéciation) est actuellement disponible (appareil bas débit).

Un courrier décrivant les problèmes concernant les scrubbers ainsi que les différentes propositions du WG 21 sera envoyé à la commission pour qu'une décision puisse être prise, sur le statut et sur le contenu du document, lors du prochain TC 264 qui aura lieu en mai 2007 à Berlin.

De plus, lors cette réunion la présence d'autres oxydants susceptibles de réagir avec le B[a]P a encore été rappelé, comme c'est le cas des oxydes d'azote, du radical OH, etc, composés pour lesquels aucun scrubber n'a été développé.

De ce fait, et en attendant les informations du TC 264, l'utilisation des scrubbers est prématurée et n'a pas été mentionnée dans ce rapport.

3.3.3 SUPPORTS DE PRELEVEMENT

3.3.3.1 TYPE DES FILTRES

La norme EN 14459 préconise l'utilisation des filtres en fibre de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $0,3 \mu\text{m}$. Ces caractéristiques devant être certifiées par le fournisseur.

3.3.3.2 MOUSSES EN POLYURETHANNE (PUF)

L'utilisation des mousses en polyuréthane (PUF) pour le prélèvement de la phase gazeuse n'est pas nécessaire pour la réalisation des mesures réglementaires des HAP. **Cependant, en cas de besoin spécifique, deux mousses en polyuréthane de 64 mm de diamètre et 52 et 25 mm de hauteur sont utilisées³.**

3.3.3.3 CONDITIONNEMENT ET STOCKAGE

La norme EN 15549 préconise l'utilisation des filtres non conditionnés à condition de bien maîtriser les blancs. Il faut noter que la norme a été rédigée exclusivement pour le B[a]P composé qui pose peu de problème de blancs.

Dans le cas d'une utilisation du même filtre pour la mesure d'autres HAP, nous préconisons un conditionnement des filtres au four à 500 °C pendant une nuit afin de s'affranchir de la présence de matière organique susceptible d'interférer lors de l'analyse. La norme EN 15549 préconise un conditionnement à 300 °C pendant 12 heures de façon à diminuer les possibles contaminations.

Une fois conditionnés, nous préconisons un stockage des filtres dans des boîtes de Pétri au préalable nettoyées et placées à l'intérieur d'un dessiccateur. La durée de stockage est illimitée dans la mesure ou aucun conditionnement des filtres n'est préconisé par la norme EN 15549.

NOTE : en ce qui concerne les mousses en polyuréthane (PUF) une durée de stockage de 4 semaines maximum est conseillée.

3.3.3.4 BLANCS ANALYTIQUES

La norme EN 15549 préconise la réalisation des blancs de filtres, qu'ils soient conditionnés ou non. Les blancs des filtres sont réalisés en faisant subir à un filtre vierge tout le traitement analytique que l'on fait subir aux échantillons des HAP.

Une fois la méthode de conditionnement des filtres choisie et mise en place, nous préconisons la réalisation d'au moins six blancs de filtres lors du premier contact avec le laboratoire d'analyse, ainsi que deux blancs de filtres par lot pris au hasard par la suite.

Si les filtres ne sont pas conditionnés, il faut veiller à que le lieu de stockage ne soit pas une source possible de contamination, et il faut augmenter le nombre des blancs.

Pour être acceptable, la valeur des blancs doit être inférieure à une fraction préalablement définie des valeurs cibles et ou limites définies dans les directives. De ce fait, la valeur des blancs peut varier en fonction du volume d'air normalement prélevé.

³ 2 mousses sont utilisées par prélèvement, la deuxième (la plus petite) est utilisée en tant que mousse de garde, mais elles sont extraites ensemble

La norme 15549 préconise que la quantité de B(a)P mesurée dans les blancs des filtres, soit inférieure à 4% de la valeur cible, inférieure donc à 0,04 ng/m³ (par exemple, pour des prélèvements de 720 m³ et 24 m³, avec un volume d'extrait final de 1 ml, les valeurs des blancs doivent être inférieures à 28,2 ng et 0,96 ng respectivement).

Cette recommandation est applicable pour les autres HAP de la directive, avec des valeurs de blancs inférieures à 28 ng si un prélèvement haut débit est effectué, et à 1 ng si un prélèvement bas débit est effectué.

Si malgré cette surveillance, des concentrations importantes en HAP sont retrouvées sur des lots en cours d'utilisation le lot devra être conditionnés et vérifié pour pouvoir continuer à l'utiliser.

NOTE : En ce qui concerne les mousses en polyuréthane (PUF), Il ne faut pas que les blancs du laboratoire étudiés contiennent des quantités significatives des composés à analyser. Les quantités seront inférieures 10 ng pour chaque HAP à l'exception du phénanthrène pour lequel une valeur de 50 ng est généralement permise. Si des traces de HAP sont retrouvées sur ces blancs, la méthode de conditionnement devra être revue et adaptée.

3.3.3.5 MANIPULATION ET PREPARATION DES SUPPORTS AVANT PRELEVEMENT

Toutes les manipulations doivent se faire avec des gants, dans une atmosphère éloignée des sources de contamination, comme par exemple la fumée de cigarettes.

3.3.4 MATERIEL ANNEXE

Un nettoyage de la verrerie (boîtes de Pétri), des pinces et d'autres matériels utilisés dans un bac à ultrasons avec de l'eau savonneuse pendant 30 minutes environ est recommandée. L'ensemble est ensuite rincé successivement, à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane*, puis sur une surface propre pour séchage sous une hotte.

La verrerie et les pinces sont ensuite enveloppées de papier aluminium.

* L'utilisation de solvants implique la manipulation sous hotte avec lunettes et gants et l'utilisation d'un réceptacle de solvants usés. Il est conseillé de confier ces opérations au laboratoire qui réalise les analyses.

3.3.5 MISE EN PLACE DU PRELEVEMENT

3.3.5.1 TRANSPORT DES SUPPORTS DE PRELEVEMENT AVANT ET APRES PRELEVEMENT

Toutes les manipulations doivent être réalisées avec des gants. Les échantillons doivent être préparés de préférence, la veille de la date du prélèvement.

Un filtre prêt à l'emploi (conditionné ou non, voir chapitre 3.3.3.3.) est déposé avec des pinces dans une boîte de Pétri propre. La boîte est ensuite transportée sur le site de prélèvement à température ambiante.

Une fois sur place, des gants à usage unique doivent être utilisés. Le filtre est placé sur un support de prélèvement propre et placé dans l'appareil de prélèvement.

3.3.5.2 DUREE DU PRELEVEMENT

Une durée de prélèvement de 24 heures est imposée par la directive 2004/107/CE ainsi que par la norme EN 15549.

3.3.5.3 FREQUENCE DU PRELEVEMENT

Sont préconisées par la directive 2004/107/CE :

- Pour les mesurages fixes du B[a]P dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 33 %, avec une saisie minimale des données de 90 %,
- Pour les mesurages indicatifs du B[a]P et des HAP complémentaires dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 14 %, avec une saisie minimale des données de 90 % doit être réalisé,
- L'échantillonnage doit être réparti sur les jours ouvrables et sur l'année.

Lors du programme pilote nous avons observé qu'il était difficile d'assurer une saisie de données autour de 90%, l'arrêt des appareils en dehors des périodes d'étalonnage ainsi que les problèmes liés à la manipulation des échantillons sont à éviter.

En ce qui concerne la couverture temporelle requise et en attendant les propositions du groupe de travail national « Plans d'échantillonnage et reconstitution des données » qui travaille sur cette question en 2007, la démarche la plus pragmatique serait de prélever tous les trois jours pour les mesurages fixes et tous les six jours pour les mesurages indicatifs, indépendamment des contraintes opérationnelles que ceci suppose pour les AASQA.

3.3.5.4 BLANCS DE TERRAIN

La norme EN 15549 préconise la réalisation de blancs de terrain, afin d'écarter toute possibilité de contamination de l'échantillon lors du transport. Les mêmes contraintes que pour les blancs analytiques sont applicables aux blancs de terrain, voir chapitre 3.3.3.4.

Dans le cas où la concentration du B[a]P dans les blancs dépasserait 4% de la valeur cible, les causes devront être cherchées et des corrections devront être mises en place.

3.3.5.5 STOCKAGE DES SUPPORTS APRES PRELEVEMENT

Une fois le prélèvement terminé, le filtre est retiré de son support avec des gants et une pince, et il est placé dans la boîte de Pétri qui a servi la veille pour le transport. La boîte est ensuite couverte de papier d'aluminium pour mettre l'échantillon à l'abri de la lumière.

Dans la mesure du possible et en fonction de la distance à parcourir, il est conseillé de transporter les échantillons à une température inférieure à 0 °C. Dans le cas contraire, une glacière avec une température voisine de 6°C pourrait suffire.

La norme 15549 indique que les échantillons pourront être stockés au laboratoire à une température inférieure à 20°C, et à l'abri de la lumière. Mais il convient de rappeler que cette norme est exclusivement appliquée au B[a]P.

De ce fait, nous conseillons un stockage au froid à une température < 6°C et à l'abri de la lumière avant l'envoi au laboratoire.

3.3.5.6 DONNEES COMPLEMENTAIRES

Il serait intéressant de mesurer sur les sites de prélèvement des HAP, les concentrations en O₃, NO, NO₂, CO, etc... afin d'étudier des corrélations entre les HAP et des gaz d'origine automobile, et/ou avec des composés réactifs.

En absence de mesurages internes aux appareils de prélèvement, les mesurages de la température et de la pression ambiante, sont également conseillés.

3.4 ANALYSE DES HAP

L'analyse des HAP sera effectuée par des laboratoires associés aux AASQA, et dans la mesure du possible à proximité des sites de prélèvement.

Le choix des laboratoires devra également être fait, en fonction de leur participation à des campagnes d'inter comparaison afin de garantir la qualité ainsi que l'inter comparabilité des résultats obtenus.

3.4.1 STOCKAGE AVANT ANALYSE

La norme EN 15549 indique que les échantillons pourront être stockés au laboratoire à une température inférieure à 20°C, et à l'abri de la lumière. Mais il convient de rappeler que cette norme est exclusivement appliquée au B[a]P.

De ce fait, nous conseillons également à ce stade, un stockage au froid à une température < 6°C et à l'abri de la lumière avant l'extraction aux solvants.

Bien que la norme EN 15549 préconise une durée de stockage avant extraction de deux mois, nous conseillons de ne pas dépasser 1 mois.

3.4.2 BLANCS DE LABORATOIRE

La norme EN 15549 préconise la réalisation des blancs de solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir chapitre 3.3.3.4.).

Les blancs de solvants, de filtres vierges et de terrain devront être analysés de la même façon que les échantillons proprement dits.

3.4.3 LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Habituellement, les limites de détection (LDD) sont calculées en fonction du bruit de fond de l'appareil, en déterminant le rapport signal/bruit. La limite de quantification (LDQ) est calculée par la suite, en multipliant la limite de détection par un facteur trois.

Nous préconisons de suivre la démarche contraire, à savoir, calculer d'abord la limite de quantification, puisque cette grandeur est la plus importante et la plus limitante pour donner des résultats fiables. La méthode proposée est la suivante :

- à partir des données d'étalonnage, déterminer le rapport signal/bruit de chaque HAP à doser,
- estimer par extrapolation une « limite de quantification présumée » correspondant à une concentration pour laquelle le rapport signal/bruit peut raisonnablement être voisin de 10,
- préparer une solution étalon de concentration correspondante à la valeur de notre « limite de quantification présumée » diluée dans le blanc de terrain, et l'injecter,
- si le rapport signal/bruit est toujours supérieur à 10 on considère que la vraie limite de quantification est atteinte.

Pour les laboratoires qui veulent donner leur limite de détection, elle est estimée par convention, à la limite de quantification divisée par trois.

La norme EN 15549 préconise le calcul des limites de détection à partir d'au moins dix blancs de filtres, et en tenant compte de la gamme de travail choisie (0,05 – 20 ng/m³), qui a été calculée par rapport aux seuils d'évaluation et aux incertitudes préconisées par la directive. Les limites de quantification ne sont pas citées.

Dans le tableau suivant sont présentées les limites de détection que les laboratoires devront atteindre en fonction du débit utilisé, calculées pour la limite de détection préconisée dans la norme, qui doit être inférieure à 4% de la valeur cible (0,04 ng/m³) et pour une durée de prélèvement de 24 heures :

Débit de prélèvement (m ³ /h)	Volume d'air prélevé en 24 heures (m ³)	Limite de détection (ng)
1	24	0,96
15	360	14,4
30	720	28,8

Tableau 5. Limites de détection à atteindre par les laboratoires en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé

Les limites de détection sont donc, fonction de l'appareil de prélèvement utilisé. Comme indiqué dans le chapitre 3.3.1., compte tenu des résultats obtenus lors des campagnes d'inter comparaison réalisées en 2004 et 2006, nous préconisons l'utilisation des appareils haut débit afin d'éviter les problèmes liés à l'analyse.

3.4.4 EXTRACTION DES FILTRES ET CONCENTRATION DE L'EXTRAIT

La norme EN 15549 préconise l'utilisation des techniques d'extraction suivantes :

- Extraction au soxhlet
- Extraction par reflux
- Extraction par micro-ondes
- Extraction aux ultrasons
- Extraction par ASE (Accelerated Solvent Extraction)

Lors de la campagne d'inter comparaison analytique effectuée dans le cadre du groupe CEN 21, les techniques d'extractions citées ci-dessus ont été définies comme étant équivalentes.

La concentration de l'extrait pourra être effectuée sous vide ou sous flux d'azote en évitant d'aller à sec.

3.4.4.1 RENDEMENT D'EXTRACTION

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des matériaux de référence.

La norme EN 15549 préconise un rendement d'extraction compris entre 90 % et 110 % pour le B[a]P pour une concentration équivalente à la valeur de la gamme basse d'application de la norme (0,05 ng/m³) avec une incertitude inférieure ± 3 %.

La directive 2004/107/CE donne la possibilité de regrouper les filtres prélevés durant un mois pour analyse, sous réserve que la stabilité des échantillons stockés soit prouvée sur la période.

Compte tenu de la taille des filtres des appareils à haut débit, cette option nous paraît difficile à mettre en œuvre, de plus, elle implique une étude de stabilité à réaliser par les laboratoires. Nous préconisons plutôt le stockage des extraits suivi d'une analyse groupée sur une même journée de plusieurs échantillons.

3.4.5 PURIFICATION DE L'EXTRAIT

La norme EN 15549 n'impose pas de purification de l'extrait. Cependant, la plupart des laboratoires utilisant la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS), réalise une purification de l'extrait. Au contraire, quand la technique d'analyse utilisée est la HPLC, il n'est pas habituel de faire une purification.

Les laboratoires pourront utiliser leurs propres techniques de purification à condition de prouver d'une part, qu'il n'y a pas de pertes des composés à analyser, via le calcul de rendement de la méthode analytique (voir chapitre 3.4.4.1.), par dopage ou par la participation aux essais inter laboratoires, et d'autre part que la valeur des blancs analytiques n'est pas affectée (voir chapitre 3.4.2.).

3.4.6 ANALYSE

Deux techniques analytiques sont préconisées dans la norme EN 15549, il s'agit de :

- Chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS)
- Chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode

Un étalonnage interne ou externe peut être utilisé.

Si l'étalonnage externe est utilisé, il est conseillé de préparer au moins cinq étalons de concentration différente, avec comme limite basse une concentration au-dessus de la limite de détection et avec au moins une des solutions autour de la valeur cible.

Pour rappel, pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P les normes décrites en annexe 3 peuvent être utilisées. Dans le cas où la méthode analytique ne permettrait pas la séparation des trois congénères B(b)F, b(j)F et B(k)F, la directive 2004/107/CE permet un rendu de résultat global pour les trois composés.

Si les recommandations données dans ce rapport concernant les autres HAP (blancs, stockage, rendement d'extraction...) sont appliquées, l'utilisation de la norme EN 15549 pour tous les HAP nous paraît tout à fait possible.

3.5 RENDU DES RESULTATS

Les laboratoires d'analyse doivent donner les résultats en ng du composé dans l'échantillon **avec l'incertitude associée**.

A partir de la mise en application de la directive 2004/107/CE, les AASQA devront donner les résultats en ng/m³ et l'incertitude associée, avec le volume d'air calculé dans des conditions ambiantes.

Lors du programme pilote, il avait été demandé aux AASQA de fournir les résultats dans les conditions normales de pression et de température (1013,25 hPa et 273,15 K). Le GIERSA (ATMO Rhône Alpes) a de son côté effectué une transformation aux conditions ambiantes, des concentrations calculées durant le programme pilote. Leur démarche est présentée sous forme de note en annexe 4.

Aujourd'hui, certains appareils de prélèvement donnent un volume d'air prélevé en conditions ambiantes, sans transformation en conditions normales. En même temps, une mesure de pression et de température réelle (ambiante) est également disponible. En absence de ces données, un rapprochement vers la station Météo France de référence est indispensable afin d'obtenir la température et la pression ambiante et faire la transformation suivante, d'après la loi des gaz parfaits et comme décrit dans la note du GIERSA :

$$V_{\text{recalculé}} = \frac{1013,25}{273,15} + \frac{V_{\text{Normal}} \times T_{\text{Météo}}}{P_{\text{Météo}}}$$

3.6 ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95%) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 50 % au niveau de la valeur cible, pour le B(a)P et des valeurs habituellement rencontrées pour les autres HAP. Compte tenu de l'importance des seuils d'évaluation, il est raisonnable d'appliquer ce même seuil d'incertitude autour des concentrations définies comme seuils d'évaluation.

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

$$\text{Incertainitude globale} = f(\text{incertainitude liée au prélèvement} + \text{incertainitude liée à l'analyse})$$

Les règles définies dans la norme NF ENV 13005 d'août 1999 « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » peuvent être appliquées pour estimer l'incertitude associée à la concentration en HAP.

Soit C concentration en un HAP : $C = \frac{m}{V}$

Où :

- C : concentration en HAP
- m : masse de HAP dosée sur le filtre
- V : volume d'air prélevé

En appliquant la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude associée à C est donnée par :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}$$

Où :

- $u(C)$: incertitude- type associée à la concentration en HAP
- $u(m)$: incertitude - type associée à la masse de HAP dosée sur le filtre
- $u(V)$: incertitude - type associée au volume d'air prélevé

Il est à noter que l'incertitude liée à la masse de HAP dosée sur le filtre n'est pas seulement liée à la partie analyse, mais aussi à la partie prélèvement : en effet l'incertitude sur la masse dépend aussi de l'efficacité de piégeage du filtre, et de la conservation de l'intégrité de la masse de polluant piégée, du prélèvement à l'analyse.

$$u(m) = u(m_p) + u(m_a)$$

Où

$u(m_p)$: incertitude - type associée à la masse de HAP, due au prélèvement

$u(m_a)$: incertitude - type associée à la masse de HAP, due à l'analyse

3.6.1 INCERTITUDES LIEES AU PRELEVEMENT ET AU TRANSPORT

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude d'une mesure de HAP est due :

- A l'incertitude liée au volume d'air échantillonné.
- A l'influence, sur la masse de HAP prélevée sur le filtre, de l'efficacité de piégeage du filtre et des pertes éventuelles par oxydation ou lors du transport.

Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit de prélèvement et du temps de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination du débit et du temps de prélèvement :

$$V = Q \times t \quad \text{d'où} \quad \frac{u^2(V)}{V^2} = \frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}$$

Avec :

V volume d'air échantillonné

Q débit de prélèvement

t durée de prélèvement

$u(V)$ incertitude - type associée au volume d'air prélevé

$u(Q)$ incertitude - type associée au débit de prélèvement

$u(t)$ incertitude - type associée à la durée de prélèvement

Dans le tableau suivant sont listées les principales sources d'incertitude liées au prélèvement qui devraient être prises en compte dans l'estimation de l'incertitude de la concentration mesurée, ainsi que des suggestions d'évaluation. Sont données également les conditions minimums requises par la norme EN 15549.

Paramètre influencé par les sources d'incertitude	Grandeurs d'influence	Sources d'incertitude	Comment les évaluer	Conditions minimums EN 15549
Volume d'air prélevé	Débit	Stabilité pendant 24 heures	Par l'expérience	Différence entre le débit nominal et le débit mesuré $\leq 2\%$ Incertitude du débitmètre utilisé $\leq 1\%$
		Ecart par rapport au débit nominal le temps de mise en régime stable		
		Justesse	Par étalonnage	
		Compensation de la perte de charge	Par des essais avec filtres vierges et « chargés »	
	Temps	Horloge interne : justesse, répétabilité et résolution	Par étalonnage avec un chronomètre, ou comparaison à l'horloge parlante par exemple Répétitions d'essais Caractéristiques de l'horloge	Incertitude relative $\leq 0,1\%$
Masse de HAP piégée sur le filtre	Support de prélèvement	Efficacité de piégeage, incluant les effets de réaction avec l'O ₃	Si l'efficacité du filtre est de 99 % l'écart maximum de la masse piégée par rapport à la masse « réelle » sera de 1% de la masse « réelle » ; l'incertitude peut être calculée sur la base de cet écart de 1% par défaut, en appliquant une loi rectangulaire $u(m_{eff}) = \frac{1/100 \times m_{réel}}{\sqrt{3}}$ $u(m_{eff}) = \frac{1/99 \times m}{\sqrt{3}}$	$\geq 99\%$ dans la gamme de concentrations du seuil d'évaluation supérieur
	Stabilité lors du transport		*	pas de différence significative entre les résultats d'analyse avant et après stockage
	Stabilité lors du stockage		*	

* peut être supposée comme négligeable si toutes les recommandations citées dans les chapitres 3.3.5.5. et 3.4.1. ont été respectées (maintien de la chaîne de froid, durée du stockage...)

Tableau 6. Sources contribuant aux incertitudes liées au prélèvement et au stockage des HAP dans l'air ambiant

3.6.2 INCERTITUDES LIEES A L'ANALYSE

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de HAP qu'il a déterminé. Cette incertitude peut être évaluée de deux façons différentes :

- En établissant un budget d'incertitude selon la norme EN 13005 (GUM) : comme pour le prélèvement, une liste de toutes les sources d'incertitudes liées à la méthode analytique doit être dressée : étalonnage, extraction, évaporation, purification, analyse chromatographique ... Une relation fonctionnelle doit ensuite être établie entre ces grandeurs d'influence et le mesurande, de préférence sous forme d'une équation mathématique. Chaque source d'incertitude doit être quantifiée pour déterminer sa contribution à l'incertitude globale, puis ces incertitudes sont combinées en appliquant la loi de propagation des incertitudes.
- Une autre approche consiste à déterminer les intervalles de confiance de la méthode analytique en participant à des essais d'intercomparaison prenant en compte toute la chaîne analytique, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse. Il est à noter que l'intervalle de confiance ainsi déterminé est valable pour le domaine de concentration sur lequel les essais ont été réalisés.

En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude- type combinée multipliée par un facteur d'élargissement. Ce facteur d'élargissement est choisi en fonction du niveau de confiance requis ; dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%.

Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes - types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages

Nous recommandons la participation des laboratoires effectuant les mesurages de HAP aux essais d'inter comparaison organisés par le LCSQA

4. PRELEVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES

Dans la directive 2004/107/CE, il est dit 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.

Rien n'est dit à propos du nombre de points à instrumenter, et/ou sur l'obligation de surveiller ce type de sources.

Le traitement de cette problématique par la directive nous paraissant devoir être clarifié, nous travaillons au sein du GT « polluants de la IV^{ème} directive fille » afin d'intégrer les sources ponctuelles dans la stratégie de surveillance des HAP.

5. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DEPOTS

Un point de prélèvement de fond rural tous les 100 000 km² pour la mesure du dépôt total des HAP est préconisé par la directive. Cinq sites environ devront donc être instrumentés en France.

La prise en compte du mesurage des dépôts par la directive a été très tardive, et ce n'est que fin 2005 que le groupe de travail 21 du CEN a pris en charge les travaux pour la rédaction d'une norme européenne. Nous participons à ces travaux. Les essais analytiques n'ont pas encore débuté et les études sur le terrain ne seront pas terminées avant fin 2008.

De ce fait ce chapitre reste inchangé, et fera l'objet d'une mise à jour en fonction de l'avancement des travaux du CEN.

5.1 NORMES DISPONIBLES

En absence de norme CEN, les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO pourront être utilisées.

5.1.1 NORME X 43-014

Qualité de l'air – Air ambiant. Détermination des retombées atmosphériques totales. Echantillonnage - préparation des échantillons avant analyse.

Il s'agit d'une norme française de novembre 2003. Le prélèvement, les critères d'implantation et la manipulation des échantillons sont décrits. Il ne présente pas de méthode analytique spécifique pour les HAP.

Plusieurs collecteurs y sont décrits dont un collecteur cylindrique comme préconisé par la directive. Ses dimensions sont : 200 mm de diamètre intérieur et 400 mm de hauteur.

Les récipients et entonnoirs utilisés doivent être impérativement en verre pour éviter la rétention des composés organiques, et en l'occurrence des HAP, sur les parois.

La partie concernant le prélèvement est applicable en attente de la norme européenne.

5.1.2 NORME NF EN ISO 17993

Qualité de l'eau – Dosage de 15 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide - liquide.

Il s'agit d'une norme européenne de juillet 2004. Elle est applicable pour les analyses des HAP dans l'eau potable, dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface. Elle est également appropriée, avec certaines modifications pour l'analyse des eaux usées.

Son utilisation est préconisée pour l'analyse des HAP dans les dépôts totaux.

5.2 HAP A MESURER

Le HAP à mesurer dans les dépôts sont le B[a]P ainsi que : B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP et DB[ah]A.

5.3 CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT

L'emplacement des sites de prélèvements pour les mesurages indicatifs et les mesurages du dépôt, devra être choisi en prenant en compte les considérations citées en annexe III de la directive.

Dans la mesure du possible, une coordination entre la stratégie de mesurage des HAP et le programme de mesure européen pour la surveillance continue et l'évaluation des polluants (EMEP) est recommandée par la directive.

Compte tenu de la surface de la France, environ cinq sites devront être instrumentés. Le choix des sites ainsi qu'une possible coordination avec le programme EMEP seront étudiés au sein du groupe de travail national « polluants de la IV^{ème} directive fille ».

5.4 PRELEVEMENT

La directive préconise une méthode de prélèvement basée sur l'exposition de jauges de dépôt cylindriques de dimensions normalisées.

5.4.1 APPAREIL DE PRELEVEMENT

Nous préconisons l'utilisation d'un collecteur cylindrique en verre* avec un volume compris entre 2 et 3 litres, avec un entonnoir également en verre de diamètre intérieur connu et d'environ 200 mm. Ce dernier devrait être protégé de la lumière pour limiter les réactions des HAP vis à vis de la lumière. Cette problématique est en cours de traitement au sein du groupe CEN 21.

* Les collecteurs ainsi que les entonnoirs utilisés doivent être impérativement en verre pour éviter la rétention des composés organiques, et en l'occurrence des HAP, sur les parois.

5.4.1.1 NETTOYAGE DU COLLECTEUR

Le nettoyage du dispositif de prélèvement ainsi que de l'entonnoir, s'effectue de la même façon que le nettoyage de la verrerie décrit dans le chapitre 3.3.4.

5.4.1.2 PLACEMENT DU COLLECTEUR

Les préconisations de la norme NF X 43-014 quant à la hauteur de prélèvement au sol, et les distances par rapport à un obstacle sont à mettre en œuvre.

5.4.2 MISE EN PLACE DU PRELEVEMENT

5.4.2.1 DUREE ET FREQUENCE DU PRELEVEMENT

Pour le mesurage du B(a)P et des HAP complémentaires dans les dépôts, des prélèvements mensuels ou hebdomadaires tout au long de l'année sont recommandés. Une comparaison entre les mesures hebdomadaires et les mesures mensuelles a été intégrée dans le programme des mesures qui seront effectuées par le groupe CEN 21 lors des essais terrain, qui seront réalisés entre 2007 et 2008.

5.4.2.2 STOCKAGE DES SUPPORTS APRES PRELEVEMENT

Une fois le prélèvement effectué, l'échantillon collecté est transvasé dans un flacon en verre nettoyé au préalable et muni d'un bouchon. Le flacon doit être ambré ou recouvert d'un papier en aluminium pour protéger l'échantillon de la lumière.

Lors du changement de récipient un rinçage à l'eau distillée est nécessaire pour entraîner les particules sèches déposées sur l'entonnoir. Cette manipulation peut être évitée dans la mesure où le collecteur utilisé pour le prélèvement peut être bouché et transporté.

Dans la mesure du possible et en fonction du délai d'acheminement vers les laboratoires, il est conseillé de transporter les échantillons dans un récipient tempéré ou réfrigéré, des blocs froids peuvent également être utilisés.

Les échantillons sont ensuite déposés au laboratoire où ils seront stockés au froid et à l'abri de la lumière avant le traitement analytique.

5.5 ANALYSE DES HAP

5.5.1 STOCKAGE AVANT ANALYSE

Les échantillons seront stockés au froid (températures inférieures à 4 °C), et la durée de stockage avant extraction devra être la plus courte possible pour éviter des pertes des HAP.

5.5.2 BLANCS DE LABORATOIRE

Les laboratoires devront réaliser des blancs des solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir chapitre 3.4.2.).

5.5.3 LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Dans la mesure où dans la directive aucune valeur cible ou seuil d'évaluation n'est donné pour la mesure des HAP dans les dépôts, il est difficile de définir des limites de quantification.

Les travaux du groupe 21 du CEN permettront la définition des limites de quantification à atteindre en fonction des résultats obtenus lors des essais terrain.

5.5.4 METHODE ANALYTIQUE

La méthode analytique de la norme européenne NF EN ISO 17993 peut être appliquée.

Il s'agit d'une extraction liquide/liquide, suivie d'un séchage et d'une purification. L'analyse est effectuée par HPLC avec un détecteur à fluorescence.

Dans le cas où la méthode analytique ne permettrait pas la séparation des trois congénères B[b]F, B[j]F et B[k]F, le résultat pourra être rendu comme la somme des trois.

5.5.4.1 RENDEMENT D'EXTRACTION

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des solutions de référence, en appliquant la méthode des ajouts dosés, comme décrit dans la norme NF EN ISO 17993.

Cette norme préconise un rendement d'extraction supérieur à 95 % afin d'éviter les facteurs de correction.

5.6 RENDU DES RESULTATS

Les laboratoires d'analyse doivent donner les résultats en ng ou µg du composé dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

Les AASQA devront donner les résultats en ng/m² ou µg/m² par jour avec son incertitude associée, la surface étant celle de l'entonnoir.

5.7 ESTIMATION DES INCERTITUDES

Une incertitude inférieure à ± 70 % pour les mesures individuelles est demandée par la directive.

Le calcul est fait de la même façon que dans le chapitre 3.6., en listant les grandeurs ayant une influence sur le résultat de mesure. Les sources d'incertitudes liées au prélèvement sont néanmoins différentes (voir tableau 7).

En ce qui concerne la partie analytique les laboratoires pourront calculer leurs incertitudes comme décrit dans le chapitre 3.6.2.

Rappelons que, dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages

Grandeurs	Sources d'incertitude	Comment les évaluer
Surface	Incertitude sur la mesure de la surface de l'entonnoir	A partir des caractéristiques de l'instrument utilisé pour déterminer la surface : justesse obtenue par étalonnage, résolution
Rinçage	Efficacité du rinçage	Par l'expérience
Support de prélèvement	Adsorption des HAP sur les parois	Si des collecteurs en verre sont utilisés peut être considéré comme négligeable
Pertes par oxydation		Sera étudié par le groupe CEN 21
Stabilité lors du transport		*
Stabilité lors du stockage		*

* peut être supposé comme négligeable si toutes les recommandations citées dans les chapitres 5.4.2.2. et 5.5.1. ont été respectées (maintien de la chaîne de froid, durée de stockage ...)

Tableau 7. Sources contribuant aux incertitudes liées au prélèvement et au stockage des HAP dans les dépôts

6. METHODES DE MODELISATION POUR LES HAP

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux de B(a)P sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur, des techniques de modélisation ou d'estimation objective pourront être utilisées pour évaluer les niveaux.

Aucune spécification quant aux techniques de référence existantes n'est donnée par la directive. La distinction entre modélisation et analyse objective est faite selon les définitions suivantes :

- **Modélisation** : toute méthode permettant de fournir une information à partir des émissions de polluants et de la connaissance et transcription mathématique des processus atmosphériques, physiques et chimiques qui régissent la formation et le transport des polluants.
- **Techniques d'estimation objective** : méthodes mathématiques permettant de calculer des concentrations en un point donné à partir des valeurs mesurées en d'autres points et temps.

Ce chapitre reprend des études déjà réalisées au sein du LCSQA par les différentes équipes de modélisation, mais en essayant de les orienter vers une application sur les HAP, comme demandé par la directive.

Cependant, l'utilisation de la modélisation pour le B(a)P reste du domaine de la recherche.

6.1 METHODES DE MODELISATION

Les méthodes de modélisation déterministe rentrent dans cette catégorie ; néanmoins peu d'études existent concernant leur application pour l'évaluation des HAP à l'échelle locale. Généralement les modèles appliqués dans ce contexte, sont ceux utilisés pour la simulation de la dispersion d'autres composants chimiques gazeux ou particuliers. Seules les transformations chimiques simples sont prises en compte. Le nombre d'applications dans ce domaine est modeste.

L'INERIS travaille depuis 2003 sur la pertinence de l'utilisation des résultats issus d'un modèle de chimie transport (CHIMERE) à l'échelle régionale (environ 5 km de résolution) forcé par une version continentale de plus faible résolution (0.5°x0.5°). Ce travail a été réalisé sur les PM10, les sulfates, les nitrates et l'ammonium (Bessagnet, B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honoré C., Liousse C., Rouil L., (2004), Aerosol modeling with CHIMERE - Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmospheric Environment*, 38, 2803-2817).

Plus récemment une paramétrisation d'émission de poussières telluriques a été introduite dans le modèle. (Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M., Menut, L., (2005) On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmospheric Environment*, 39, 3291-3303)

Une application sur certains HAP dont les inventaires sont disponibles (B(a)P, B(k)F et B(b)F) est toujours en cours de réalisation à l'INERIS. La résolution de l'inventaire disponible n'étant que de 0.5°x0.5°, seule une information sur les concentrations de fond sera ainsi disponible. L'application au niveau local nécessitera d'élaborer un inventaire de plus haute résolution.

Quelques modèles prenant en compte les HAP existent, mais sont utilisés sur la problématique « Persistent Organic Pollution (POP) » et la pollution transfrontière. Il s'agit des modèles chimie - transport, qui travaillent sur la dispersion atmosphérique et la déposition des métaux lourds et des POPs.

Quelques exemples sont présentés sur le tableau suivant :

Model	Type résolution	Entrées	Sorties	Institution
EVN – BETR (échelle européenne)	Boîtes dynamiques/5°*5° Régional	Propriétés physico-chimiques, émissions...	Persistance, transport potentiel	Université de Lancaster, UK
UK – MODEL (échelle UK)	Dynamique, boîtes Régional (UK)	Propriétés physico-chimiques, émissions...	Concentrations, débit massique, persistance	Université de Lancaster, UK
ADOM -POP	3D, chimie transport 50*50 Km	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo...	Concentrations, dépôt	GKSS, Allemagne
MSCE - POP	EMEP : 50*50 Km ou 150*150 km hémisphère	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo...	Concentrations, dépôt, distribution dans les milieux, tendances à long terme...	EMEP/MSCE-E

Tableau 8. Quelques modèles prenant en compte les HAP

Les modèles présentés sur le tableau ainsi que huit autres modèles ont été comparés par le « Meteorological Synthesizing Centre –East, (MSC-E)» et les résultats sont présentés dans le rapport : *POP Model Intercomparison study. Stage I. Comparison of descriptions of main processes determining POP behaviour in various environmental compartments. MSC-E technical report 1/2004*. Il peut être consulté sur le site du MSC-E, www.msceast.org

Les résultats de cette étude réalisée sur les PCB-153, PCB-28 et PCB-180, montrent que bien que tous les modèles semblent être en mesure de simuler le devenir des POP dans l'environnement, des différences très importantes sont observées pour le calcul des processus de déposition (sec et humide) et les processus d'échanges entre l'air et les différents milieux.

Par exemple, le modèle développé par le MSC-E dans le cadre du programme EMEP « *Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe* » www.emep.int, travaille à l'échelle régionale et est capable de calculer les émissions anthropiques, les débit de déposition et la distribution spatiale des concentrations moyennes annuelles du B(a)P pour chaque pays ainsi que la contribution de chaque pays à ces valeurs.

Les calculs effectués pour la France peuvent être consultés sur le site : www.msceast.org/rep/countries/France.pdf, ils montrent des simulations effectuées pour l'an 2000 aussi bien sur les concentrations moyennes annuelles que sur les dépôts. Les résultats ainsi obtenus n'ont pas été comparés aux résultats des mesurages. La France contribuerait à hauteur de 84 % à la concentration moyenne de B(a)P en Europe...

En ce qui concerne le B(a)P et les autres HAP, compte tenu du peu de données existantes (aussi bien sur les concentrations atmosphériques que sur les dépôts), des lacunes en terme d'inventaire d'émission et des processus de transformation des composés (réactivité dans l'air, dépôt, échange avec la biosphère, partition gaz/particules, etc...), on peut dire que l'utilisation de ces modèles pour répondre aux exigences de la directive européenne est prématurée et nécessite d'être validée.

6.2 TECHNIQUES D'ESTIMATION OBJECTIVE

Les méthodes basées sur l'interpolation linéaire de mesures ou sur une analyse paramétrique qui s'appuie sur le recoupement de résultats entre situations bien documentées pourraient servir pour faire ce type de calculs.

En 2003 le LCSQA a rédigé un rapport de synthèse sur les méthodes objectives d'évaluation de la qualité de l'air (Réf. INERIS drc/03-45603/Lro-n°55 et EMD étude n°8).

Les méthodes d'estimation objective sont généralement réservées à une évaluation de première approche d'une situation. Elles reposent sur des principes simples et nécessitent généralement de disposer de mesures de références, afin de les construire (méthodes d'interpolation, méthodes basées sur des relations empiriques) et de les valider. Des données auxiliaires sont parfois utilisées afin d'améliorer la fiabilité de ces méthodes (données d'émission par exemple).

L'usage de ces méthodes à des fins réglementaires peut être envisagé (mais pas nécessairement recommandé) pour une première évaluation, moyennant une prise de conscience des limites évidentes de l'approche : dépendance par rapport aux mesures disponibles, pas de prise en compte des caractéristiques physico-chimiques des composés, difficulté de généraliser l'application de ces méthodes à des sites autres que ceux sur lesquels elles ont été calibrées.

6.3 ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude pour la modélisation est définie comme étant l'écart maximal des niveaux de concentration mesurés et calculés, sur une année complète, sans tenir compte de la chronologie des événements.

En ce qui concerne les techniques d'évaluation objective, l'incertitude ne doit pas dépasser 100 %. La nature même de ces méthodes ne permet pas d'assurer une telle performance.

Nous ne disposons pas à ce jour d'éléments permettant de quantifier l'incertitude des modèles, quels qu'ils soient, lorsqu'ils sont appliqués à la simulation de la chimie et du transport des HAP. L'une des plus grosses sources d'incertitude provient certainement de la connaissance des émissions.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Fiche LCSQA HAP de 2006	3
Annexe 2	Cr de la réunion CEN du WG21 du 2 et 23 février 2006	4
Annexe 3	Normes nationales et internationales concernant les HAP dans l'air ambiant	2
Annexe 4	Note du GIERSA concernant le calcul de concentration	2

ANNEXE 1

(3 pages)

Fiche LCSQA HAP de 2006

Mesures des polluants visés par la 4^{ème} directive fille

ETUDE 19 : surveillance des hap

INERIS

CONTEXTE ET OBJECTIFS

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

Fin 2004, la IV^{ème} directive fille a été adoptée. De ce fait, le principal objectif des travaux sera de préparer la mise en place des préconisations de la directive dans l'ensemble du territoire, proposant une stratégie commune de surveillance, et de contribuer à l'élaboration de la norme CEN pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P.

Une valorisation plus importante des travaux effectués dans le cadre du programme pilote et des études LCSQA sur les HAP sera également réalisée.

TRAVAUX EN COURS

Au cours de l'année 2005, 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
- la participation à une réunion du groupe AQUILA/CRM, qui réfléchit sur la pertinence et la faisabilité des matériaux de référence pour les HAP et les métaux au niveau européen
- l'assistance aux AASQA et l'ADEME dans le cadre de la préparation du groupe de travail concernant les polluants visés par la IV^{ème} directive fille
- la rédaction du rapport concernant la campagne de prélèvement réalisée fin 2004 dans l'Isère en collaboration avec ASCOPARG qui cherchait à étudier l'influence du chauffage domestique au bois sur les concentrations des HAP en zone rurale
- la poursuite des études sur les artefacts de prélèvement dus à l'ozone. Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées, une en hiver à Chamonix en collaboration avec l'AIR APS et le LCME, et l'autre durant l'été à Paris, en collaboration avec AIRPARIF
- la poursuite des travaux concernant la mesure des HAP dans les dépôts. Une campagne de prélèvement a été réalisée dans le Gers en collaborations avec ORAMIP
- la réalisation d'une première étude portant sur l'approche méthodologique la plus appropriée des sources émettrices en application de la nouvelle directive
- l'appui au MEDD concernant le décret d'application de la directive « métaux et HAP »

En ce qui concerne les travaux européens, la prochaine réunion du groupe CEN 264 WG 21 sur le B(a)P se tiendra au mois de janvier 2006 à Bruxelles.

PROGRAMME PROPOSE POUR 2006

Nous proposons, pour 2006, le programme suivant :

Travaux en lien direct avec le GT « polluants de la IV^{ème} directive fille »

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

Un exercice d'inter - comparaison des laboratoires associés aux AASQA sera proposé en 2006, afin d'élargir, si besoin, les laboratoires candidats à la mesure des HAP, dans le cadre de l'extension de la surveillance. Pour ce faire des étalons préparés par le LNE seront utilisés (voir fiche n°24).

2. 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 Directive (voisinage de sites émetteurs). L'objectif des travaux en 2006 est de poursuivre l'étude démarrée en 2005 et 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...).

3. Mise à jour du rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP :

Suite aux essais de faisabilité du dosage des HAP dans les retombées atmosphériques totales réalisés en 2004 et en 2005, nous proposons de mettre à jour le rapport des recommandations rédigé en 2004 et de proposer un protocole de mesure des HAP dans les dépôts, en attendant une norme CEN.

Les résultats obtenus lors des études INERIS et CEN concernant la réactivité du B(a)P avec l'ozone seront également pris en compte pour la mise à jour des recommandations vis à vis du prélèvement.

4. 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...

Autres travaux

5. Exploitation plus importante des données françaises HAP

Cette année nous nous proposons de réaliser une interprétation plus fine des résultats obtenus lors du programme pilote HAP et des différentes campagnes de prélèvement réalisées dans des zones non couvertes par ce programme, afin de mieux les valoriser au niveau européen et international.

6. **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. En 2006 les travaux porteront principalement sur :

- l'interprétation des données des campagnes d'inter comparaison sur le terrain,
 - le démarrage des études sur le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts
- la rédaction de la norme

COLLABORATIONS

ADEME, AASQA, LNE

DUREE DES TRAVAUX

Travaux pluriannuels

PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

850 h d'ingénieur

780 h de technicien

Eva LEOZ, Nathalie BOCQUET, Equipe analytique

ANNEXE 2

(4 pages)

Cr de la réunion CEN du WG21 du 2 et 23 février 2006

RELEVÉ DE DÉCISIONS
CEN/TC 264 "QUALITÉ DE L'AIR"

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

Réunion du 22 et 23 février 2007 à BRUXELLES

PROGRAMME DE TRAVAIL

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

Secrétariat	NOM : Norbert HOFERT Commission on air pollution prevention of VDI and DIN P.O. Box 10 11 39 40002 Duesseldorf	Société : VDI-DIN
E-mail	Hoefert@vdi.de	

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

PARTICIPATION

Rapporteurs français	EUDES Véronique	LCPP
	LEOZ-GARZIANDIA Eva	INERIS
Participants	BAKKER Fritz	Netherlands Energy Research Foundation
	VAN EGMOND Ben	Netherlands Energy Research Foundation
	COLEMAN Peter	AEA Technology
	MENICHINI Edoardo	Instituto de sanita
	GOCHT Tilman	University of Tübingen
	REMESCH Thomas	UBAVIE
	MANO Stein	NILU
	HOUTZAGER Marc	TNO
	SAUNDERS Kevin	HERIS Ltd
	KOBE Andrej	Européan Commission (1 journée)

PROCHAINES RÉUNIONS

DATE	LIEU
27 avril 2007	PARIS
2-3 juillet 2007	TEDDINGTON

28/09/07



39 bis, rue de Dantzig - 75015 PARIS
Tél : 01 55 76 22.69 - Fax : 01 55 76 27 05
Site internet : www.lcpp.fr
Mél : Prefpol.DLC-air@interieur.gouv.fr



Parc technologique Alata BP 2 F-60550 Verneuil-en-Halatte
tél +33(0)3 44 55 66 77 fax +33(0)3 44 55 66 99 internet www.ineris.fr
Institut national de l'environnement industriel et des risques

AIR_LET01rev02

Faits marquants/Décisions

Projet de Norme sur le prélèvement et l'analyse du benzo(a) pyrène dans l'air ambiant :

La première journée de la réunion a été consacrée à la lecture des commentaires formulés par les différents pays membres concernant le projet de norme (prEN 15549) sur l'analyse du benzo(a) pyrène.

Un seul pays a voté contre le projet de norme (la France) mais la plupart des pays ont émis des réserves quant à l'obligation d'utiliser un scrubber à ozone (Grande Bretagne, Allemagne, Autriche). Suite à ces commentaires, il a été décidé, de traiter la problématique concernant les scrubbers à ozone après les questions diverses.

Questions diverses

Toutes les questions et commentaires présents dans l'enquête ont été traités et débattus. La plupart des commentaires ont été acceptés et les corrections seront apportées au texte.

Scrubber à ozone

La discussion au sujet de l'obligation d'utiliser ou non un scrubber à ozone a été vive. Le problème est lié à :

- L'absence de validation du scrubber dans des différentes conditions : des derniers résultats montrent une nette diminution de l'efficacité des scrubbers en présence d'atmosphère humide après seulement deux heures de prélèvement
- L'absence d'équivalence vis à vis de la norme EN 12341 (PM10) des dispositifs munis de scrubber présents sur le marché
- Le nombre insuffisant des données obtenues lors des essais terrain du WG21 (<60) pour pouvoir les utiliser en tant que validation
- L'absence sur le marché d'un nombre suffisant d'appareils munis de scrubbers : un seul appareil (partisol spéciation) est actuellement disponible (appareil bas débit).

Compte tenu de tous ces problèmes le WG 21 a finalement retenu trois options à soumettre à la commission pour décision finale. Un membre de la commission est même passé (Andrej KOBE) le deuxième jour de la réunion, mais aucune décision n'a pas pu être prise.

28/09/07



Un courrier décrivant les problèmes concernant les scrubbers ainsi que les différentes propositions du WG 21 sera envoyé à la commission pour qu'une décision puisse être prise lors du prochain TC 264 qui aura lieu en mai à Berlin.

Les options proposées par le WG 21 sont les suivantes :

Option 1 :

Publier la norme dans l'état avec les scrubbers à ozone sans validation du dispositif (avec cette option les incertitudes requises par la directive risquent de ne pas être respectés).

Option 2 :

Publier la norme sans les scrubbers à ozone sachant que les concentrations en B(a)P peuvent possiblement être sous estimés (avec cette option les incertitudes requises par la directive sont probablement respectées).

Option 3 :

Publier un « Technical Specification » (fascicule de documentation) pouvant être revu après 2 ans mais sachant que des études complémentaires sont nécessaires.

Une discussion sur les différentes options a eu lieu.

L'option 1 ne semble pas pouvoir être retenue à cause de l'absence de scrubber validé sur le marché. De plus, plusieurs pays ont fait savoir qu'ils voteraient contre une norme obligeant à utiliser des scrubbers à ozone lors du prochain vote.

Reste le choix entre les options 2 et 3. L'option 2 est satisfaisante car elle ne n'imposerait pas de changement par rapport aux pratiques actuelles et permettrait d'avoir des résultats homogènes et comparables dans toute l'Europe. Cependant les résultats obtenus risquent de sous estimer les concentrations en B(a)P.

L'option numéro trois paraît la plus intéressante d'un point de vue scientifique et pratique mais il y a le risque qu'elle soit retenue comme méthode de référence par la Commission ce qui reviendrait à avoir choisi l'option 1. Pour éviter ceci, il y aurait la possibilité de séparer ce « Technical Specification » en deux parties :

- Partie A : Prélèvement, avec deux sous parties : avec scrubber à ozone et sans scrubber
- Parti B : analyse

Il faudrait alors, que la Commission européenne préconise l'emploi du texte sans tenir compte de la sous partie concernant les scrubbers à ozone en attendant de valider le dispositif.

AIR_LET01rev02

28/09/07

MESURE DES HAPS DANS LES « DEPOT »:

Compte tenu des problèmes liés aux scrubbers à ozone, les discussions sur la mesure du B(a)P dans les dépôts ont été très brèves.

Les différents laboratoires participant aux essais d'inter comparaison laboratoire ont effectué quelques tests selon la procédure décrite dans le document 159 pour calculer les taux de récupération en B(a)P de la méthode analytique.

Il s'est avéré lors de la réunion, que la meilleure méthode pour le traitement des dépôts des HAP soit la technique SPE proposée par le TNO (Pays Bas).

Il a été décidé par le WG21 que M. Houtzager du TNO distribuera sa méthode d'extraction par SPE parmi les membres du groupe et que des tests seront effectués dans les différents laboratoires. Une réunion restreinte sera tenue au mois d'avril, pour discuter des résultats et pour retenir la méthode analytique qui devra être appliquée lors des essais terrain.

Au cours de la réunion les résolutions les plus importantes qui ont été prises sont les suivantes :

Résolution 1.

Le groupe accepté de diffuser le document 164 à la Commission Européenne. Ce document fait part des problèmes liés à l'utilisation des scrubbers à ozone et propose trois options discutées par le WG 21.

Résolution 2.

L'animateur du groupe est chargé de rédiger un papier décrivant les problèmes soulevés ainsi que les options proposées dans le doc 164. Il le fera circuler au près des membres du WG 21 pour accord avant de l'envoyer à la Commission européenne pour qu'il soit discuté lors du prochain TC 264.

Eva LEOZ-GARZIANDIA

Véronique EUDES

28/09/07



39 bis, rue de Dantzig - 75015 PARIS
Tél : 01 55 76 22.69 - Fax : 01 55 76 27 05
Site internet : www.lcpp.fr
Mél : Prefpol.DLC-air@interieur.gouv.fr

INERIS

Parc technologique Alata BP 2 F-60550 Verneuil-en-Halatte
tél +33(0)3 44 55 66 77 fax +33(0)3 44 55 66 99 internet www.ineris.fr
Institut national de l'environnement industriel et des risques

ANNEXE 3

(2 pages)

Normes nationales et internationales concernant les HAP dans l'air ambiant

- **Norme ISO 12884**

Air ambiant – Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totales (phase gazeuse et particulaire) – Prélèvement sur filtres à sorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse.

Il s'agit d'une norme internationale publiée en avril 2000. C'est la copie conforme de la norme américaine EPA TO-13A.

Les phases gazeuses et particulaires des HAP sont prélevées avec un appareil haut débit (environ 15 m³/h), le volume d'air total prélevé ne devant pas dépasser 350 m³. Un prélèvement total est réalisé sans séparation des particules par taille. La phase particulaire est prélevée sur des filtres en fibre de quartz et la phase gazeuse sur des mousses en polyuréthane (PUF) ou éventuellement sur de la résine XAD-2.

22 HAP sont mesurés : la 9-fluorénone, le cyclopenta-c,d-pyrène et le retene ont été rajoutés par rapport à la liste de la norme EPA TO-13A.

Les filtres et les PUF sont extraits ensemble au soxhlet. Les solvants utilisés sont, le diéthyléther à 10% dans de l'hexane lorsqu'on utilise les PUF, et le dichlorométhane quand il s'agit de XAD-2.

Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée pour les échantillons chargés d'impuretés.

L'analyse est effectuée par CG/SM.

L'incertitude de mesure doit se situer entre ± 50 %.

Cette norme ne peut pas être utilisée pour ce qui concerne le prélèvement puisque la directive impose un prélèvement des HAP dans la fraction PM 10.

La partie analytique de la norme peut néanmoins être utilisée en attendant la norme CEN.

- **Norme ISO 13662**

Air ambiant – Détermination des particules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie liquide à haute performance.

Il s'agit d'une norme internationale publiée en 2005.

La phase particulaire des HAP est prélevée avec un appareil bas ou haut débit (bas débit : entre 1 et 4 m³/h ; haut débit : entre 10 et 90 m³/h) avec comme seule contrainte, que la vitesse de passage à travers du filtre reste comprise entre 0,5 et 0,9 m/s. Un prélèvement total est réalisé sans séparation des particules par taille. La phase particulaire est prélevée sur des filtres en fibre verre ou de quartz avec un rendement de 99,9 % pour les particules de taille inférieure à 0,5 μ m.

Le temps de prélèvement peut varier entre 1 et 24 heures.

19 HAP sont concernés par cette norme. En plus des HAP classiques, le dibenzo(a,l)pyrène, le cyclopenta(c,d)pyrène et le dibenzo(a,i)pyrène sont par exemple mesurés.

Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le bain à ultrasons, l'ASE. Le solvant utilisé est le toluène.

Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée pour les échantillons les plus chargés.

L'analyse est effectuée par HPLC/fluorescence ou détection à barrettes de diodes. Le indeno(1,2,3-cd)fluoranthène ou le 6-methylchrysène sont utilisés comme étalons internes pour le détecteur à barrettes de diodes et le détecteur fluorimétrique respectivement.

Aucun renseignement n'est donné pour les incertitudes de la méthode.

Les dispositions relatives au prélèvement de cette norme ne peuvent pas être utilisés puisque la directive impose un prélèvement des HAP dans la fraction PM 10.

La partie analytique de la norme peut néanmoins être utilisée en attendant la norme CEN. Le calcul des incertitudes devra être cependant réalisé même si la norme n'en parle pas.

- Norme X 43-025

Qualité de l'air – Air ambiant. Détermination des Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse.

Il s'agit d'une norme française d'octobre 1988.

La méthode de prélèvement n'est pas décrite.

7 HAP sont mesurés : BaA, BkF, BbF, BaP, DBahA, BghiP et IP.

Deux méthodes d'extraction sont proposées : les ultrasons et le soxhlet, avec du dichlorométhane. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée selon les cas.

L'analyse est effectuée par CG/FID ou par HPLC/FLUORESCENCE.

Aucun renseignement n'est donné pour ce qui concerne les incertitudes de la méthode analytique.

Cette norme est applicable en attente de la norme CEN. Le calcul des incertitudes devra être cependant réalisé même si la norme n'en parle pas.

ANNEXE 4

(2 pages)

Note du GIERSA concernant le calcul de concentration

1. Contexte

La parution de la directive 2004/107/CE concernant la surveillance dans l'air ambiant des HAP et Métaux lourds demande en annexe IV,

« Pour les substances devant être mesurées dans la fraction PM10, les volumes d'échantillonnage se réfèrent aux conditions ambiantes ».

Cette exigence est en désaccord avec le programme pilote HAP (convention 41/2000 page 14/57) dont les préconisations étaient de se référer aux conditions normales de température (273,15 K et de pression (1013,25 hPa).

Le document LCSQ INERIS Etude n°7 (3/4) de novembre 2004 « recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP préconisé par la 4^{ème} directive fille » évoque le problème page 22 : **« les AASQA devront donner les résultats en ng/m³ avec l'incertitude associée, avec le volume d'air calculé dans des conditions ambiantes ».**

Selon les AASQA et leurs interprétations des recommandations et textes réglementaires, il apparaît une disparité dans la méthode de calcul des résultats en conditions ambiantes.

Par ailleurs, le traitement des valeurs inférieures au seuil de détection, est également à éclaircir.

2. Expression des résultats

Les résultats fournis par le laboratoire d'analyse CARSO sont exprimés en masse. Une division par le volume calculé selon les conditions normales fournit la concentration en HAP.

Les résultats inférieurs au seuil de détection fournis par le laboratoire, sont ramenés au seuil de détection ou à zéro pour ensuite être exploités.

Certaines AASQA ramènent les résultats inférieurs au seuil de détection à la valeur du seuil divisée par 2. A noter que pour les polluants classiques, les recommandations de validation sont de conserver les valeurs entre 0 et le seuil de détection pour les valeurs positives.

Un éclaircissement métrologique est nécessaire pour qu'une règle soit adoptée au niveau national, sachant qu'il peut y avoir une incidence sensible sur les composés présentant des faibles concentrations moyennes.

3. Faisabilité et méthode de remise en conformité des résultats

a Définition des conditions ambiantes :

Il est nécessaire de définir ce que sont les conditions ambiantes et de les relier aux paramètres donnés par les préleveurs.

b Paramètres disponibles sur les DA80 de Digital

Les appareils DA 80 de Digital depuis 2003, permettent de disposer des conditions dites réelles. Le DA80 est équipé de sonde de température placée dans le flux d'air gazeux et d'un capteur de pression. Les paramètres disponibles sont précisés en annexe I.

Il conviendra de déterminer quelques paramètres à choisir pour l'expression du volume (à priori les paramètres T_r , P_r et V_r devraient être retenus).

c Configuration des préleveurs

- Les DA 80 livrés en 2001 calculent le volume normal et le volume moyen. Les AASQA qui ont fait évoluer leur préleveur (depuis 2003 environ en changeant de version de PROM), 3 type de volumes V_{normal} , V_{moyen} et $V_{réel}$ sont des paramètres disponibles.

- Pour les AASQA ne disposant pas de DA80 délivrant ces paramètres, il conviendra de se rapprocher de Mégatec (Mr Eveno) pour récupérer une version de PROM.

d Corrections à postériori

- Pour les préleveurs postérieurs à 2003 disposant des paramètres nécessaires (Vr, Tr, Pr), les corrections pourront être réalisées sans difficultés.

Pour les préleveurs ne disposant pas des paramètres dit réels, il est envisageable d'utiliser les pressions et températures journalières d'une station MétéoFrance de référence pour recalculer un volume « réel ». Méthode à valider.

4. Impact des corrections de volume sur les statistiques annuelles en HAP

L'application du volume Vr sur des séries annuelles montrent que l'impact de la correction peut faire varier les résultats jusqu'à -10%.

Résultats avant et après correction en BaP :

Stations	Conditions normales	Conditions réelles	Ecart en %
Grenoble Trafic (Rondeau) Année 2003	1,37	1,27	- 7%
Grenoble Trafic (Rondeau) Année 2004	0,94	0,85	- 10 %
Grenoble Urbain (Les Frênes) Année 2005	0,75	0,68	- 9 %
Grenoble Urbain (Les Frênes) 2006 (6 mois)	1,24	1,14	- 8 %
Lyon Bossuet Urbain Année 2005	1,20	1,17	- 3 %
Lyon Industriel Vénissieux Année 2005	1,34	1,28	- 4 %
Vercors Méaudre (Hiver 2 mois)	2,47	2,15	- 13 %

5. Bilan

Il conviendrait de définir pour harmoniser les résultats au niveau national :

- De définir les conditions réelles et donc des paramètres à prendre en compte sur les appareils DA80,
- De valider les modalités de correction :
 - Avec le Vr du DA80 lorsque ce paramètre est disponible
 - Avec des données type MétéoFrance, lorsque les paramètres de température et de pression ne sont pas disponibles dans l'appareil, selon la formule de l'annexe II.
- De décider de la date d'application de ces conditions et de la profondeur de la correction à réaliser,
- De prendre une décision sur le traitement des résultats inférieurs aux seuils de détection pour les HAP et les autres données laboratoires.

Annexe I – Paramètres disponibles sur les DA80 postérieurs à 2003.

Tmoy : moyenne glissante calculée durant la durée du prélèvement

Pmoy : moyenne glissante calculée durant la durée du prélèvement qui prend en compte la perte de charge lié à l'encrassement du filtre.

Tr : température réelle estimée empiriquement par le constructeur à Tmoy - 3 °C.

Pr : moyenne de la pression mesurée avant et après le prélèvement, turbine arrêtée.

Annexe II – Formule de calcul du volume à partir de données météo

Soit Vrecalculé = volume recalculé en utilisant des données météo extérieures à l'appareil.

D'après la loi des gaz parfait PV=nRT

$$V_{\text{recalculé}} = \frac{1013,25}{273,15} \times \frac{V_{\text{Normal}} \times T_{\text{Météo}}}{P_{\text{Météo}}}$$