



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



### PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

1/2      Rapport d'Activités

**Laurent ALLEMAN**

Avec la collaboration technique de :  
**Bruno MALET**

Novembre 2006



## 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.**

## ECOLE DES MINES DE DOUAI

### DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**PRELEVEMENT ET ANALYSE DES  
METAUX DANS LES PARTICULES EN  
SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT**

**Laurent ALLEMAN  
avec la collaboration technique de  
Bruno MALET**

**Convention : 000070**

**Novembre 2006**

## SOMMAIRE

<b>RESUME DE L'ETUDE EMD.....</b>	<b>3</b>
<b>1 INTRODUCTION.....</b>	<b>4</b>
<b>2 Transmission de Connaissances .....</b>	<b>5</b>
<b>3 Filtres vierges .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Contrôle des filtres.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz .....</b>	<b>6</b>
<b>3.3 Veille des filtres du marché.....</b>	<b>7</b>
<b>4 Bilan SUR LA MESURE des metaux PAR LES AASQA .....</b>	<b>7</b>
<b>4.1 La collecte des données.....</b>	<b>8</b>
<b>4.2 Les sites de mesures .....</b>	<b>9</b>
<b>4.3 Les méthodologies mises en oeuvre .....</b>	<b>9</b>
<b>4.4 La stratégie de surveillance .....</b>	<b>10</b>
<b>4.5 Description des résultats .....</b>	<b>11</b>
<b>4.6 Réflexion sur l'état d'avancement et la stratégie à mettre en place .....</b>	<b>13</b>
<b>4.7 Conclusions.....</b>	<b>14</b>
<b>5 Groupe de travail national « polluants de la 4<sup>ième</sup> directive fille et plomb » .....</b>	<b>15</b>
<b>5.1 La surveillance en site industriel.....</b>	<b>16</b>
<b>5.2 La surveillance en site rural.....</b>	<b>17</b>
<b>5.3 La surveillance en agglomération .....</b>	<b>17</b>
<b>5.4 Conclusions.....</b>	<b>18</b>
<b>6 Conclusions et perspectives.....</b>	<b>18</b>
<b>Annexe 1 : Document de référence de l'étude .....</b>	<b>20</b>

## RESUME DE L'ETUDE EMD 2006

### PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

Laurent ALLEMAN

[alleman@ensm-douai.fr](mailto:alleman@ensm-douai.fr) ; ☎ 03 27 71 26 24

Dans le cadre de l'application des 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ième</sup> directives filles européennes imposant la surveillance du Pb, As, Cd et Ni dans les particules atmosphériques PM<sub>10</sub>, leur mesure est mise en œuvre par la plupart des AASQA de façon continue ou ponctuelle.

Au sein du LCSQA, les objectifs de l'Ecole des Mines de Douai sont d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissance auprès des AASQA, de procéder à des opérations visant à garantir la qualité des résultats, et de réaliser une veille technologique sur les méthodes de prélèvement et les nouvelles techniques analytiques susceptibles d'optimiser les coûts.

Durant l'année 2006, les travaux réalisés ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Nous commandons des filtres par lots, et contrôlons leurs caractéristiques chimiques, avant de les redistribuer aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2006, 2825 filtres en quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 13 AASQA différentes. Parallèlement, nous étudions les filtres en vente sur le marché de manière à pouvoir pallier un éventuel manquement de la part de nos principaux fournisseurs. Des tests sur des filtres en fibre de quartz (marque Fisher) ont permis de montrer des caractéristiques physiques et chimiques assez comparables aux modèles actuellement distribués.
- Un bilan national des mesures continues ou ponctuelles réalisées par les AASQA depuis 1999 a été effectué. Les données reportées sont issues d'informations transmises directement par les AASQA, des rapports et bilans annuels publiés sur leurs sites Internet et des PSQA. Ces données, sans doute non exhaustives, ont toutefois permis d'effectuer un premier constat quant à l'état d'avancement de l'évaluation préliminaire requise par la 4<sup>ième</sup> directive fille. Elles ont également mis en exergue quelques sites industriels dépassant le plus fréquemment les seuils d'évaluation ou valeurs cibles, permettant de réfléchir à une stratégie national de prélèvement.
- La participation au groupe de travail national « Polluants de la 4<sup>ième</sup> directive fille européenne et Plomb ». Ce GT auquel participent des représentants du MEDD, de l'ADEME, du LCSQA et des AASQA s'est réuni 2 fois en 2006. Il s'est donné pour objectif la définition d'une stratégie de surveillance des HAP et des métaux (As, Ni, Cd, Pb) en application des directives de 1999 et 2004, avec un rendu de ces propositions en 2007. La stratégie concerne à la fois les évaluations préliminaires et la surveillance proprement dite, faisant intervenir les inventaires d'émissions, les estimations objectives et les mesures ponctuelles ou fixes.
- Un guide technique et méthodologique complet de prélèvement et d'analyse des 4 métaux réglementés a été rédigé, permettant aux AASQA d'effectuer la surveillance des métaux associés aux PM<sub>10</sub> dans le respect des critères de qualités requis.

# PRELEVEMENT ET ANALYSE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT

## 1 INTRODUCTION

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de nouveaux polluants. La quatrième directive fille rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM<sub>10</sub> en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

Suite à une opération pilote initiée par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) en 1999, la surveillance des métaux en France a pris de l'ampleur et est actuellement réalisée par la majorité des AASQA, par des mesures fixes ou ponctuelles.

Dans ce cadre, le rôle de l'Ecole des Mines de Douai (EMD) évolue de travaux métrologiques (test et mise au point de méthodes de mesures) vers des travaux visant à assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par les AASQA (conseils aux réseaux, test et distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de comparaison) mais aussi de veille technologique et de réflexion sur la stratégie de prélèvement.

Ces travaux se sont développés en 2006 sous les formes suivantes :

- la transmission de connaissances auprès des AASQA et des laboratoires associés,
- la distribution de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée,
- la réalisation d'un bilan national des mesures continues ou ponctuelles pour les 4 métaux réalisées par les AASQA depuis 1999,
- la participation au groupe de travail « Polluants de la 4<sup>ième</sup> directive fille européenne et Plomb » sur la stratégie de mesure du Pb, Cd, Ni, As dans l'air ambiant,
- la rédaction d'un guide technique et méthodologique de prélèvement et d'analyse des 4 métaux réglementés.

## 2 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programme de recherche et à notre participation au groupe de travail européen chargé de rédiger la méthode normalisée EN 14902, l'EMD a acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques. A présent, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection d'un laboratoire d'analyse. Un questionnaire (LCSQA 2004, annexe 1) et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA 2004, annexe 2) en 2004.
- de façon plus générale, par la rédaction de notes concernant les procédures de prélèvement (LCSQA 2004, annexe 3) et d'analyse (LCSQA 2004, annexe 4) ou encore les problèmes rencontrés, comme celui de l'analyse de Ni (LCSQA 2004, annexe 5).

Cette année, un guide technique et méthodologique synthétise l'ensemble des informations nécessaires, permettant de mieux appréhender le prélèvement et l'analyse des 4 métaux réglementés, répondant ainsi aux critères de qualité de la 4<sup>ème</sup> directive.

## 3 FILTRES VIERGES

Les particules sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles qu'ils contiennent peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de l'EMD dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; (2) une veille des filtres disponibles sur le marché.

### 3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est homogène dans un même lot de fabrication, les filtres utilisés fréquemment (ceux distribués aux AASQA) sont achetés par lots (généralement 1500 à 2000 filtres). Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

Ces contrôles sont effectués en prélevant de façon aléatoire un minimum de sept filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme EN 14902 : solubilisation par minéralisateur micro-ondes en milieu HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puis analyse par ICP-MS.

### 3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

Jusqu'à présent, les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont soit des filtres Whatman de type QMA, soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP.

Au cours de l'année 2006, nous avons distribué 2825 filtres auprès de 13 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (1 lot de fabrication). Les teneurs extraites de ces filtres sont rappelées, par lot de fabrication, dans les tableaux ci-après. Sont indiquées, la teneur moyenne mesurée dans les filtres, la limite de détection de la technique analytique et la limite de détection de la méthode. Ce dernier indicateur est calculé sur la base de trois fois l'écart type sur la moyenne des résultats d'analyse des filtres vierges. Il reflète principalement les variations des teneurs élémentaires contenues dans les filtres.

**Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA- lot F1674500**

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	5,9	0,1	24,8	7,8
LD techn. (ng/filtre)	0,3	0,1	0,5	0,2
LD méth. (ng/filtre)	7,8	0,2	9,3	9,7

**Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot F1801682**

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	4,2	0,1	25,4	9,5
LD techn. (ng/filtre)	0,2	0,1	0,5	0,5
LD méth. (ng/filtre)	2,9	0,2	10,6	8,1

**Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 55287**

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	0,2	0,1	12,5	0,8
LD techn. (ng/filtre)	0,2	0,1	0,5	0,5
LD méth. (ng/filtre)	0,6	0,5	20,9	1,3

La limite de détection méthodologique (LD méth.) et la limite de détection technique (LD techn.) sont calculées à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges et de dix blancs d'acide respectivement suivant la formule :  $LD = 3\sigma$

$\sigma$  est l'écart-type calculé à partir des dix mesures de concentrations.

Ces teneurs sont très inférieures (facteur 100 à 1000) au Seuil d'Evaluation Inférieur (voir tableau 5) ou aux valeurs moyennes urbaines pour des prélèvements hebdomadaires.

Les concentrations en d'autres métaux (V, Mn, Cu, Cr, Ti, Sb, Co et Zn) mesurées sur les filtres vierges sont également disponibles, à titre indicatif uniquement car non réglementés ou normalisés, sur simple demande de la part des AASQA.

### 3.3 Veille des filtres du marché

Afin de pallier une éventuelle dégradation de la qualité d'un modèle de filtres (comme cela s'est déjà produit par le passé), nous poursuivons nos investigations dans la recherche de filtres alternatifs. Un nouveau modèle de filtres en Quartz vendu sous la marque de distributeur Fisherbrand (sans liant, 47 mm, rétention de 99,99% pour des particules de 0,3µm, conforme à la EN 12341) a été testé en 2006. Le tableau ci-après montre les concentrations métalliques mesurées pour ces filtres.

**Tableau 4 : Filtres vierges en Quartz (Fisherbrand) - lot 2095**

	As	Cd	Ni	Pb
Teneur (ng/filtre)	< LD <sub>techn</sub>	0,9	30,0	4,1
LD <sub>techn.</sub> (ng/filtre)	0,2	0,1	0,5	0,5
LD <sub>méth.</sub> (ng/filtre)	3,5	1,7	27,0	4,4

Ces filtres vierges présentent des teneurs métalliques relativement basses pour les éléments qui nous intéressent, très similaires à celles obtenues pour des filtres Whatman. L'intérêt est donc ici essentiellement économique puisque ces filtres sont significativement moins cher que les filtres utilisés jusqu'à présent.

Ils seront prochainement testés pour leur capacité à résister au colmatage sur une durée d'une semaine sur un site urbain de fond à l'aide d'un Partisol Spéciation 2300. Les analyses selon la norme EN 14902 des 4 métaux réglementés permettront de déterminer la répétabilité sur une douzaine de filtres impactés en particules afin de valider son utilisation en conditions réelles.

## 4 BILAN SUR LA MESURE DES METAUX PAR LES AASQA

Dans le contexte de la mise en application de la 4<sup>ième</sup> directive fille européenne 2004/107/CE, les états membres sont tenus de mettre en place une surveillance de l'As, Cd, Ni venant s'ajouter au Pb déjà réglementé par la 1<sup>ère</sup> directive fille 99/30/CE. Ils doivent notamment informer la commission des stratégies et méthodes mises en œuvre pour **l'évaluation préliminaire de la qualité de l'air au 15 février 2007** au plus tard.

En France, les AASQA chargées de cette surveillance au niveau régional ont entrepris, pour certaines dès 1999, les premières évaluations de la qualité de l'air pour ces 4 éléments (parfois aussi pour d'autres métaux non réglementés dans l'air ambiant). A présent, la majeure partie du territoire français procède à des mesures permettant une première évaluation de la qualité de l'air pour ces « nouveaux polluants ».

Les données dont nous allons discuter ont été obtenues pour des prélèvements en stations fixes (échantillonnage en continu) ou lors de campagnes plus courtes selon des stratégies variables répondant parfois à des problématiques locales ou régionales spécifiques.

Bien qu'il soit assez difficile de synthétiser ces informations hétéroclites ou même hasardeux de vouloir tirer des conclusions définitives, ce bilan va nous permettre :

- de faire un premier inventaire national des mesures de As, Cd, Ni et Pb effectuées depuis le début du programme pilote (1999) jusqu'en 2005.

- de mieux appréhender l'état d'avancement de l'évaluation préliminaire requise par la directive européenne pour l'ensemble des AASQA.
- d'évaluer les gammes de concentrations moyennes, d'identifier les zones de dépassement éventuel de seuils et les sources liées à ces dépassements.
- d'apporter des éléments de réflexion pour la stratégie de prélèvement à adopter au niveau national afin de répondre au mieux à la 4<sup>ème</sup> directive européenne.

Les résultats exprimés en ng/m<sup>3</sup> d'air filtré sont comparés aux valeurs cibles notifiées dans les 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directives filles européennes ainsi qu'aux seuils d'évaluation minimaux et maximaux au delà desquels (Tableau 5), une surveillance par des mesures fixes ou indicatives est exigée.

**Tableau 5 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation minimum et maximum en ng/m<sup>3</sup> et en pourcentage de la valeur cible pour les 4 éléments. Valeurs de LAT pour un prélèvement hebdomadaire de 168 m<sup>3</sup>**

	As	Cd	Ni	Pb
<i>Valeurs cibles</i>	6	5	20	500
<i>UAT (Seuil max.)</i>	3,6 (60%)	3 (60%)	14 (70%)	350 (70%)
<i>LAT (Seuil min.)</i>	2,4 (40%)	2 (40%)	10 (50%)	250 (50%)
<i>LAT (ng/filtre) pour 168m<sup>3</sup></i>	403	336	1680	42000

#### 4.1 La collecte des données

Cette étude s'appuie (1) sur les informations directement transmises par certaines AASQA (14 AASQA ont répondu aux demandes d'information envoyées par le LCSQA), (2) sur une étude fine des Programmes de Surveillance de la Qualité de l'Air (PSQA) et (3) sur les données issues des rapports d'activité mis en ligne sur les sites Internet des AASQA. Ce travail intègre aussi bien des mesures en continue (stations fixes) que des résultats de campagnes courtes, en sites urbain, péri-urbain, trafic, rural ou industriel. Ces données ont été obtenues pour des prélèvements avec des pas de temps variables, de journalier à mensuel sur des filtres en Téflon ou quartz et par des méthodes analytiques normalisées ou non.

Malgré nos efforts, l'inventaire reste sans doute incomplet. Toutefois, l'objectif n'était pas de réaliser une base de donnée exhaustive (qui sera par ailleurs effectuée dans le cadre de la BDQA pour les stations fixes) mais plutôt d'obtenir une vision d'ensemble représentative de la situation sur le terrain.

D'autre part, certaines AASQA n'ont entrepris leurs premières campagnes de mesures des métaux que depuis 2005 ou 2006 et n'ont donc logiquement pas ou très peu de données disponibles notamment pour l'As, Cd et Ni. Ce retard est en partie lié, semble-t-il, à la mise en œuvre de la directive européenne et sa traduction relativement récente (2005) dans les textes français.

Enfin, certaines incohérences sont parfois apparues entre les données issues des PSQA, des rapports d'activités ou des données fournies directement, induisant une incertitude sur le jeu de données.

## 4.2 Les sites de mesures

Durant la période 1999-2005, 47 stations fixes inégalement réparties sur le territoire national (allant de 0 à 6 stations fixes implantées par AASQA) mesurant le Pb seul ou les 4 éléments ont été mises en œuvre. Elles comprennent, 20 sites urbains, 17 sites industriels, 8 sites trafics et 2 sites péri-urbains. Parmi les 19 AASQA ayant effectué des mesures de Pb en continu, 12 d'entre-elles ont également procédé à des mesures de As, Cd, Ni.

Au total, pas moins de 189 campagnes de prélèvement ont eu lieu depuis 1999 inégalement répartie sur tout le territoire (de 0 à 39 campagnes par AASQA). Ces campagnes ont concerné 78 sites urbains, 76 sites industriels, 21 sites trafics, 7 sites ruraux, 5 sites péri-urbains et 2 sites en sous-terrains (métro). Certaines AASQA ont plutôt privilégié une surveillance en agglomération (urbain, péri-urbain, trafic) alors que d'autres se sont focalisées sur les sites industriels. Le tableau 6 reprend pour chaque AASQA, le nombre de stations fixes et de campagnes, avec les périodes de prélèvement et la typologie des stations associées.

**Tableau 6 : Types de sites et périodes des mesures de métaux par AASQA**

ASQUA	Nbre de stations fixes	Type de station	Nbre de campagnes	Type de site
AIRAQ	2 (1998-2001)	urb (Pb)	28 (2002-2005)	13 urb, 12 ind, 3 traf
ATMO AUVERGNE	0		8 (2002-2006)	3 ind, 1 traf, 4 rur
AIR BREIZH	0		4 (2004-2005)	2 urb, 2 sous-terrain
AIR NORMAND	3 (1999-2005)	2 urb, 1 ind	39 (1999-2005)	24 urb, 15 ind
AIRPARIF	3 (1999 - 2005)	1 traf, 2 urb	0	
MADININAIR	0		0	
ATMO NPDC	6 (2002 - 2004)	3 urb, 3 ind	2 (2004)	2 urb
AIRPL	1 + 1 rotation (2002-2006)	1 ou 2 urb + 1 ind	4 (2002 - 2004)	4 ind
ATMO PICARDIE	2 (2002-2004)	1 urb + 1 ind (Pb)	0	
AAPS, AMPASEL, ASCOPARG, COPARLY, ASQADRA, SUPAIRE	5 (2003-2005)	1urb + 1 ind + 3 traf	23 (2001-2005)	11 urb, 2 peri, 10 traf
ASPA	1 (2000-2006)	1 traf (Pb)	6	2 traf, 2urb, 1 peri-urb, 1 ind
AIRCOM	1	1 traf (Pb)	2 (6 et 3 mois en 2005)	1 traf, 1 ind
ATMOSFAIR CN et SUD	0		6	1 urb, 3 rural, 2 ind
LIGAIR	2 (2001-2005)	2 urb (Ni, 2001-2002)	3 (2000)	3 urb
ATMO CA	2 (2003-2005)	2 peri-urb	6 (1999-2004)	5 ind, 1 peri-urb
QUALITAIR CORSE	0		0	
ARPAM et ASQAB	2 (2004-2006)	2 urb	7	1 traf, 4urb, 1peri-urb, 1ind
GWADAIR	-		-	
ORA GUYANE	0		0	
AIR LR	2 (1998-2005)	1 urb (Pb) + 1 ind	8 (2002-2004)	3 urb, 1 traf, 4 ind
LIMAIR	1 (2002-2006)	1 urb (Pb)	1 (2005)	1 urb (4 métaux)
AERFOM	0		15 (2000-2005)	12 ind + 3 urb
AIRLOR	2 (2004-2005)	1 traf, 1 urb	5 (2002-2004)	5 ind
ESPOL	0		1 (2005-2006)	1 ind
ORAMIP	6 (1998-2002)	1 traf (Pb) + 5 ind (Pb)	5 (2002-2004)	1 urb, 2 traf, 2 ind
AIRFOBEP	3 (2003-2006)	1 urb, 2 ind	-	
AIRMARAIX	1 (1999-2004)	1 ind	9 (2000-2003)	7 urb, 2 ind
QUALITAIR	0		2 (2005)	2 ind
ATMO PC	0		5 (2002-2005)	1 urb, 4 ind
ORA REUNION	1 (2004)	1 ind (Pb)	0	

## 4.3 Les méthodologies mises en œuvre

Les différentes techniques de prélèvement et d'analyse utilisées par les ASSQA et leurs laboratoires d'analyse sont pour la plupart basées sur les méthodologies qui avaient été développées et conseillées par le LCSQA au cours des dernières années. Elles font dans leur grande majorité appel à un prélèvement de particules **PM<sub>10</sub>** sur **filtres en téflon ou en quartz** pour une durée de prélèvement variant globalement de 1 à 7 jours, parfois plus (jusqu'à 1 mois), généralement à l'aide de **préleveurs bas débit** (Partisol 2025, Partisol 2300 : 1 m<sup>3</sup>/h) ou plus rarement haut débit (Digitel DA 80 : 30 m<sup>3</sup>/h).

Les filtres sont récoltés, stockés puis envoyés dans un laboratoire d'analyse utilisant dans la plupart des cas, une procédure de minéralisation et d'analyse préconisés par la norme EN 14902 ou démontrée équivalente, comme le stipule la directive européenne.

Certains problèmes peuvent cependant apparaître au travers des informations récoltées :

- L'utilisation (rare) de préleveurs non équivalent selon la norme EN12341,
- La mise en œuvre de filtres en quartz pour des prélèvements (1) journaliers, induisant des risques de blancs élevés notamment en Ni, (2) mensuels, potentiellement problématiques lors du calcul d'incertitude de la moyenne annuelle ou de colmatage (le LCSQA n'a démontré l'équivalence que pour un prélèvement hebdomadaire par rapport à l'accumulation de 7 filtres journaliers).
- La minéralisation des particules et l'analyse des concentrations selon des méthodes autres que la norme EN 14902 (par exemple ISO 9855) dont il faut démontrer l'équivalence.
- La mesure des concentrations en métaux non réglementés selon la Norme EN 14902 qui n'a pas été développée dans ce but ni démontrée opérationnelle pour ces éléments.
- La méthode de gestion des blancs de laboratoire et de terrain qui n'est pas systématiquement indiquée dans les résultats.

#### **4.4 La stratégie de surveillance**

La stratégie développée repose notamment sur des contraintes techniques (nombre de préleveurs disponibles), humaines (mesures non automatisées) et financières (coût d'analyse non négligeable). Elle est également gérée selon des contraintes régionales (présences de sources industrielles) et historiques (présence de stations trafic pour la mesure du Pb automobile).

Les informations collectées suggèrent que la plupart des AASQA, dans un souci d'optimisation de leur parc de préleveurs, privilégient des campagnes ponctuelles principalement en milieux urbains ou industriels. Cependant, la période de prélèvement lors de ces campagnes est très variable, allant de quelques jours à presque une année complète.

Certains sites ont été surveillé à plusieurs reprises, à différentes périodes de l'année ou au cours de plusieurs années, alors que d'autre n'ont bénéficié que d'une seule visite.

Concernant les prélèvements en stations fixes, la surveillance de sites industriels est également importante mais moins marquée que pour les campagnes. Il existe une

grande disparité entre les AASQA sur le nombre de stations fixes mises en place (de 0 à 6 stations permanentes). Les périodes de prélèvement sont là aussi variables entre 50 et 100% du temps, avec une durée journalière, hebdomadaire, voir mensuelle.

Il faut rappeler ici que la directive préconise **une période minimale de 14%** également répartie sur l'année (8 fois 1 semaine par exemple) pour qu'elle soit prise en compte **en tant que mesure indicative (applicable pour des zones où les valeurs sont < UAT)**.

Des prélèvements d'une **durée supérieurs à 50%** seront considérées comme des **mesures fixes**.

Par conséquent, des périodes de prélèvement comprises entre 14% et 50% de l'année seront également considérées comme une mesure indicative.

Certaines contradictions par rapport aux préconisations de la directive peuvent apparaître au travers des informations récoltées :

- Le déploiement de trop de stations fixes au détriment de campagnes mobiles courtes ralentit l'acquisition d'informations en vue de l'évaluation préliminaire de certaines zones, notamment industrielles.
- La mise en œuvre de campagnes mobiles trop courtes (<14%), ou mal réparties sur l'année (lieu et période de pollution maximum sur l'année) peut conduire à ne pas pouvoir tenir compte des résultats d'une campagne.
- L'absence de mesures sur certaines ZAS et la focalisation sur d'autres (généralement plus densément peuplées) crée un déséquilibre d'information spatiale et temporelle, et donc, le risque d'omettre certaines zones présentant des dépassements potentiels qui ne pourraient être identifiés par simple estimation objective.
- L'absence de cadastre d'émissions détaillé issu des informations du CITEPA ou de la DRIRE pour les 4 métaux, étape cruciale dans le cadre de l'évaluation préliminaire afin de référencer les sources ponctuelles majeures, susceptibles de présenter des dépassements de seuil.

#### **4.5 Description des résultats**

Du fait de l'antériorité des mesures de Pb effectuées depuis des dizaines d'années dans certains cas, la base de données de cet élément est logiquement mieux fournie que pour As, Cd et Ni. Toutefois, certaines AASQA, en réponse à la diminution spectaculaire des concentrations en Pb depuis les années 1990 (réduction puis interdiction du Plomb tétra éthyle dans les essences au 1<sup>er</sup> janvier 2000) ont progressivement arrêté les mesures sur de nombreux sites. En effet, ces stations principalement en sites trafic, n'apportaient plus de renseignements pertinents en terme de qualité de l'air. De plus, les méthodologies mises en œuvre ne correspondaient plus aux recommandations qui commençaient à se dessiner autour de la norme EN 14902 en préparation.

Les résultats font apparaître dans l'ensemble, assez peu de dépassement de Seuil Minimum (LAT), de Seuil Maximum ou de valeurs cibles (As, Cd, Ni) / limites (Pb) quels que soient les éléments. Mais ce constat optimiste est évidemment à relativiser étant donnée la quantité limitée de données sur laquelle porte cette observation. De

plus, les durées de prélèvement et les méthodes utilisées ne permettent pas toujours d'établir des moyennes annuelles selon les critères de la directive.

Le tableau 7 affiche les gammes de concentrations moyennes en ng/m<sup>3</sup> obtenues pour chaque AASQA permettant notamment de mettre en exergue les risques potentiels de dépassement des seuils.

**Tableau 7 : Gammes des concentrations moyennes en Pb, Ni, Cd et As dans les différentes AASQA**

AASQA	Gamme de concentrations moyennes (ng/m <sup>3</sup> )			
	As	Cd	Ni	Pb
AIRAQ	0,1 - <b>7,7</b>	0,05 - 11	0,2 - <b>79,5</b>	3,0 - <b>2770</b>
ATMO AUVERGNE	0,14 - 0,45	0,11 - 0,66	2,03 - <b>33,3</b>	3,38 - 18
AIR BREIZH	< 0,4	< 0,4	1,1 - 8,2	1,4 - 11,6
AIR NORMAND	0,2 - <b>3,4</b>	0,1 - <b>28,8</b>	1,1 - <b>25,3</b>	4,2 - 56,5
AIRPARIF	0,5 - 0,8	0,3 - 0,8	3 - 7,7	20 - 150
MADININAIR	-	-	-	-
ATMO NPDC	<LD - <b>3,9</b>	0,3 - 1,1	3 - 4,3	3,0 - <b>500*</b>
AIRPL	< LAT	< LAT	< LAT	< LAT
ATMO PICARDIE	-	-	-	< LAT
AAPS, AMPASEL, ASCOPARG, COPARLY, ASQUADRA, SUPAIRE	0,6 - 2,1	0,1-1,16	0,2 - <b>21</b>	0,6 - 24
ASPA	<LD - <b>3</b>	0,3 - <b>3,4</b>	1 - <b>10,6</b>	6,0 - 59
AIRCOM	0,3 - 0,5	0,1 - 0,2	1,8 - 3,5	6,6 - 7,9
ATMOSFAIR CN et SUD	<b>0,74-3,66</b>	0,2-0,39	1,76-3,51	9,0-14
LIGAIR	< LAT	< LAT	< LAT	< LAT
ATMO CA	0,5 - <b>5,6</b>	0,2 - 1,1	0,9 - 1,7	8,6 - 45,4
QUALITAIR CORSE	-	-	-	-
ARPAM et ASQAB	0,1-0,4	0,03-0,2	0,5-2	1-7,3
GWADAIR	-	-	-	-
ORA GUYANE	-	-	-	-
AIR LR	< LAT	< LAT	< LAT	< LAT
LIMAIR	< LAT	< LAT	< LAT	< LAT
AERFOM	<b>0,1-4,49</b>	<b>0,1-5,8</b>	<b>0,3-121,6</b>	<b>2,7-7430</b>
AIRLOR	0,71-2,04	<b>0,22-2,16</b>	1,14-3,7	10,1-102,8
ESPOL	0,5-1,8	0,1-2,3	0,7-2,9	9,5-37,1
ORAMIP	0,6	0,4	<4,2	14,6-42,4
AIRFOBEP	0,56-2,36	0,15-0,63	<b>7,38-10,62</b>	8,8-20,2
AIRMARAIX	0,1-1,9	<b>0,7-10</b>	<b>3,0-17</b>	9,0-23
QUALITAIR	< LAT	< LAT	< LAT	< LAT
ATMO PC	0,1-0,22	0,05-0,22	0,35-2,86	1,1-9
ORA REUNION	-	-	-	6,3

Les valeurs en gras représente un dépassement de seuil d'évaluation inférieur (LAT)

\* Valeur obtenue avant la fermeture de Metaleurop

- Agglomérations :

**Les agglomérations** (sites urbains, péri-urbains, trafics) qui ne sont pas directement influencés par des émissions industrielles **ne présentent jamais de valeurs au dessus de la LAT** sauf pour les mesures de Pb remontant avant 1998 (liés aux émissions de Plomb par les automobiles). La moyenne des données collectées sur ces sites, exempts de toute influence industrielle, sur stations fixes ou lors de campagnes a été calculé pour l'ensemble des AASQA. Ces teneurs qui s'apparentent à un « **bruit de fond urbain** » au niveau du territoire national sont de

**0.7± 0.4 ng/m<sup>3</sup> pour As, 0.4± 0.2 ng/m<sup>3</sup> pour Cd, 3.2± 1.3 ng/m<sup>3</sup> pour Ni et 22.3± 20.0 ng/m<sup>3</sup> pour Pb.**

A noter que les concentrations obtenues sont dans l'ensemble extrêmement faibles (un facteur 5 à 10 fois inférieur à la LAT ; voir tableau 5) nécessitant expertise et maîtrise des problèmes de contaminations par les laboratoires d'analyse. La norme EN 14902 stipule que **les limites de détection** pour ces éléments doivent être **inférieures à 10% de la valeur cible**.

- Sites industriels :

Les stations associées à des sources ponctuelles (**sites industriels notamment métallurgiques ou producteurs d'énergie**) présentent parfois des valeurs importantes pouvant entraîner des **dépassements de seuil**.

Les dépassements de seuils semblent donc dans l'ensemble peu liés à la géographie des ZAS ou à des paramètres météorologiques mais plutôt aux types de stations et à la présence de « points chauds ».

Globalement, 12 AASQA (AIRAQ , Atmo Auvergne, AERFOM, AIRLOR, AIRFOBEP, ASPA, Air Normand, ATMO Champagne Ardenne, ATMOSF'AIR Bourgogne, SUPAIRE, Atmo NPDC, AIRMARAIX) ont observé des dépassements de seuil pour au moins 1 des 4 métaux réglementés au cours des campagnes passées. Le Ni est l'élément pour lequel on observe le plus de dépassements bien que l'As, Cd ou Pb soient également concernés suivant le type de source d'émission.

Les **principaux émetteurs industriels** à l'origine de certains dépassements sont associés à **la sidérurgie, la fonderie, la métallurgie des métaux non ferreux, l'industrie automobile, le ferroviaire, la fabrication d'émail, la tréfilerie et la pétrochimie**.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les inventaires d'émission de l'IREP et du CITEPA qui font ressortir les activités industrielles suivantes comme gros émetteurs des 4 métaux réglementés: sidérurgie, métallurgie, chimie et pétrochimie, énergie, traitement des déchets et industrie minérale.

#### 4.6 Réflexion sur l'état d'avancement et la stratégie à mettre en place

Il apparaît que jusqu'à présent, **aucune AASQA n'a complété son évaluation préliminaire sur une période de 5 ans pour les 4 métaux et pour chacune des ZAS** de son territoire, selon les préconisations de la directive. Certaines associations de surveillance sont toutefois bien avancées dans leur évaluation, que ce soit pour les 4 métaux (Airparif et Airmaraix) ou pour le Pb uniquement (Atmo PC, ASPA et Rhône-Alpes).

**Seules 4 AASQA** (Qualitair Corse, ORA GUYANE, MADININAIR, GWADAIR) n'ont **pas encore collectées d'informations**, lors de campagnes courtes ou dans le cadre d'un suivi sur des stations fixes de prélèvements. Elles font toutes parties des AASQA situées hors métropole, ce qui rend les prélèvements et les analyses plus problématiques. Une stratégie spécifique pourrait sans doute être envisagé dans ce cadre là.

Sauf exception, **la surveillance en milieu urbain et rural ne devrait pas poser de difficultés** particulières au vue des niveaux très faibles de concentrations observées jusqu'à présent. Par contre, le suivi industriel pourrait nécessiter un investissement matériel, humain et financier lors de l'évaluation préliminaire, notamment pour les AASQA possédant de nombreuses industries sur leur territoire (Airfobep, Atmo NPdC, Rhône-Alpes, Airparif, Airaq, Airlor, ...).

Ce travail de compilation suggère que les risques de **dépassement de seuil ou de valeurs cibles** sont principalement limités **aux abords de sites industriels** et à l'endroit où des populations sont exposées pour les 4 métaux réglementés. Ce sont sur ces zones que la directive européenne contraint les pays membres à **effectuer des mesures en continues ou indicatives**.

Dans le cas de zones présentant à l'issue de l'évaluation préliminaire, des valeurs sous le seuil d'évaluation inférieur (LAT), une estimation objective ou une modélisation pourra être utilisé comme moyen de surveillance.

Aucune modélisation spécifique aux métaux dans les PM<sub>10</sub> n'étant encore développée, **l'estimation objective représente, de fait, la principale méthode de surveillance sur l'ensemble du territoire**.

Les **méthodes d'estimations objectives** utilisées par les AASQA consistent à **étendre géographiquement** les résultats d'une station de mesure particulière à l'ensemble d'une zone considérée homogène ou similaire en terme d'émission. **L'extension peut également être temporelle** dans le cas où les mesures effectuées à une époque donnée sont considérées stables dans le temps, c'est à dire si il n'y a pas eu d'évolution notable au niveau des émissions (installation ou agrandissement d'une usine par exemple).

Ces notions sont donc **basées sur une bonne connaissance et un suivi annuel de l'inventaire des émissions de métaux** pour les zones concernées, provenant généralement d'**informations du CITEPA ou de la DRIRE**.

Au travers des PSQA, il apparaît qu'un certain nombre d'AASQA n'ont pas encore effectué l'analyse de ces inventaires d'émission, ce qui représente pourtant l'une des étapes indispensables dans le cadre de l'évaluation préliminaire et de la surveillance des métaux.

Le groupe de travail sur la stratégie de surveillance des HAP et des métaux (As, Ni, Cd, Pb) en application de la 4<sup>ième</sup> directive devrait rendre ses propositions en 2007. Le chapitre suivant contient un certain nombre d'idées et suggestions préliminaires, évoquées dans le cadre de ce GT.

## 4.7 Conclusions

Cet inventaire national des mesures des 4 éléments réglementés effectuées entre 1999 et 2005 avait notamment pour objectif d'estimer l'état d'avancement des AASQA concernant l'évaluation préliminaire et d'apporter des éléments de réflexion pour la stratégie de prélèvement à adopter en réponse à la 4<sup>ième</sup> directive européenne.

Ce bilan a fait apparaître que :

- Les 47 stations fixes et 189 campagnes de prélèvements mises en œuvre durant la période 1999 – 2005 n'ont donné lieu qu'à un nombre limité de dépassements (LAT, UAT ou valeur cibles), tous observés dans des sites de proximités industriels.
- Les techniques de prélèvement et d'analyse sont généralement en accord avec les préconisations de la 4<sup>ième</sup> directive fille et s'appuient sur les normes EN 12341 et EN14902.
- Les stratégies adoptées par chaque AASQA sont variables quant au choix des sites surveillés, de la fréquence et de la durée des mesures.
- Les industries potentiellement émettrices de métaux réglementés sont la sidérurgie, la métallurgie, la cokerie, la chimie et pétrochimie, la production d'énergie, le traitement des déchets et l'industrie minérale.
- Un travail important d'évaluation préliminaire doit être finalisé par la plupart des AASQA, notamment pour les 3 nouveaux métaux (As, Cd, Ni) et pour les sites sous influence industrielle.

A l'exception de certains sites industriels, les niveaux moyens de concentrations mesurés jusqu'à présent sur le territoire sont largement inférieurs au seuil d'évaluation minimal (LAT) au dessous duquel, aucune mesure n'est requise au niveau européen.

Les données issues des évaluations préliminaires associées à une bonne connaissance des inventaires d'émissions pourraient donc être à la base des estimations objectives de la qualité de l'air ambiant pour les métaux.

Ces premières observations demandent a être confirmé lorsque l'évaluation préliminaire aura été menée à son terme sur l'ensemble du territoire et pour les 4 éléments réglementés.

## **5 GROUPE DE TRAVAIL NATIONAL « POLLUANTS DE LA 4<sup>IÈME</sup> DIRECTIVE FILLE ET PLOMB »**

La directive cadre 96/62/CE du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant a été suivi de deux directives filles relative au plomb (99/30/CE) et au Cd, As et Ni (2004/107/CE). La mise en œuvre de ces directives a laissé apparaître certaines ambiguïtés qui ont donné lieu à la création d'un groupe de travail au niveau national. Ce groupe, constitué des représentants du MEDD, de l'ADEME, du LCSQA et des AASQA s'est réuni 2 fois en 2006 et se réunira à nouveau en 2007. Son principal objectif concerne la **définition d'une stratégie de surveillance des HAP et des métaux** (As, Cd, Ni, Pb) en application des directives filles de 1999 et 2004 avec un **rendu final de ses propositions fin 2007, les informations développées ici sont donc sujettes à modifications**. La stratégie inclut à la fois les évaluations préliminaires et la surveillance proprement dite, faisant intervenir les inventaires d'émissions, les estimations objectives et les mesures ponctuelles ou fixes en sites de fond ou de proximité.

La partie méthodologique de prélèvement et d'analyse des métaux réglementés n'est pas abordée par le GT. En effet, la norme CEN NF EN 14902 « Méthode normalisée pour la mesure du plomb, cadmium, arsenic et nickel dans la fraction PM<sub>10</sub> de la matière particulaire en suspension » a été publiée en janvier 2006 par l'AFNOR (Afnor X43-026). De plus, un guide technique et méthodologique regroupant l'ensemble des informations techniques nécessaires à la surveillance des métaux est inclus dans ce rapport ou disponible sur simple demande à l'EMD.

Les paragraphes suivants font référence à des propositions préliminaires en cours de discussion au sein du groupe de travail.

## 5.1 La surveillance en site industriel

Dans le cadre de ce GT, il est apparu assez rapidement que, l'inventaire national des émissions permettrait d'identifier, notamment lors de l'évaluation préliminaire, les sites les plus exposés (émissions diffuses non prises en compte). Ces sites sont les zones potentielles de dépassement des seuils d'évaluation ou des valeurs cibles dans le cas des métaux (voir le chapitre 3 sur le bilan historique des mesures de métaux).

Cependant, même en privilégiant les inventaires les plus récents du CITEPA ou de l'IREP (issus de déclarations volontaires des industriels), les incertitudes sur les données restent considérables (estimé à 50% ou plus). Des erreurs éventuelles ou l'absence de déclaration étant à prendre en compte, les informations obtenues localement peuvent venir compléter la base de données.

Une première estimation à partir de la base de données IREP de 2003 et 2004 a pu être effectuée en estimant arbitrairement les émissions déclarées en Pb (1500Kg/an), Ni (1000Kg/an), Cd (100Kg/an) et As (100Kg/an) au delà desquelles, les AASQA devraient effectuer une évaluation préliminaire proche des sites industriels dépassant ces seuils.

Cette liste, non exhaustive, pourrait être complétée, sur la base d'informations collectées par d'autres moyens, en utilisant les seuils d'émissions fixés plus hauts. Il ressort que les activités industrielles de type sidérurgie, métallurgie, cokerie, chimie et pétrochimie, énergie, traitement des déchets et industrie minérale sont celles émettant potentiellement le plus d'As, Cd, Ni et Pb.

Au total, 55 établissements réparties sur 23 AASQA pourraient faire l'objet, selon ces critères arbitraires, d'une surveillance lors de l'évaluation préliminaire. Il existe toutefois une grande disparité entre les AASQA quant au nombre d'industries concernées (de 0 à 10 industriels à surveiller par AASQA).

L'un des points potentiellement gênant concerne le fait que certaines AASQA, présentant peu d'expérience ou de matériel disponible pour effectuer la surveillance, disposent sur leur territoire de sites impliqués par cette méthode de pré-sélection.

L'autre observation concerne la grande densité de « points chauds » concentrés sur quelques AASQA connues pour détenir des zones industrielles denses (Airfobep, Airparif, Atmo NPDC, Rhônes Alpes, AIRAQ...).

Pour répondre à la demande d'évaluation préliminaire de la directive, le GT considère qu'il serait pertinent de promouvoir des campagnes au cours de 3 années consécutives pour chacun des sites industriels qui seront sélectionnés, recouvrant 14% du temps total par année (idéalement 8 fois 1 semaine également répartie sur l'année).

Dans le cas où le seuil d'évaluation minimal (LAT) n'est pas dépassé et si les émissions déclarées n'ont pas augmentées entre temps, il ne serait pas nécessaire de poursuivre la surveillance sur le site.

En cas de dépassement du seuil d'évaluation minimal, les campagnes devraient être maintenues à concurrence de 3 années consécutives.

## 5.2 La surveillance en site rural

La 4<sup>ième</sup> directive européenne préconise un site rural « bruit de fond » tous les 100000 km<sup>2</sup> ce qui pour la France équivaut à 5 sites équitablement répartis sur l'ensemble du territoire.

La directive recommande également de s'appuyer, lorsque cela est approprié, sur le réseaux EMEP. En effet, l'éloignement des sites de « bruit de fond » et les faibles concentrations mesurées sur des zones peu peuplées impliquent un investissement en temps et en main d'œuvre important pour les AASQA non proportionnel à l'information sur la qualité de l'air obtenue.

Une concertation sera donc nécessaire entre ADEME/DSQA et EMD ainsi qu'avec les AASQA concernées par ce sujet (cf station de Peyrusse Vieille déjà existante et projets MERA/EMEP).

## 5.3 La surveillance en agglomération

Sur la base des mesures (en stations fixes ou lors de campagnes ponctuelles) réalisées jusqu'à présent par l'ensemble des AASQA, il a été jugé **peu utile d'effectuer une surveillance en site spécifiquement trafic** compte tenu des faibles valeurs obtenus à proximité automobile. En effet, les seuils d'évaluation minimum pour les 4 métaux réglementés n'ont jamais été dépassés dans ces conditions.

Concernant les sites urbains de fond, deux situations sont à l'étude entraînant les propositions suivantes:

- En agglomérations de plus de 250 000 habitants (cf PPA) : effectuer une évaluation préliminaire tous les ans pendant 3 ans et pendant 14% du temps chaque année, quel que soit le niveau mesuré.

- En agglomérations de plus de 100 000 habitants : effectuer une évaluation au moins sur 1 année au cours des 3 ans et pendant 14% du temps.

Si la concentration moyenne mesurée est < LAT, ne pas recommencer de campagne dans cette agglomération,

Si la concentration moyenne mesurée est comprise entre la LAT et la UAT, effectuer à nouveau une campagne une nouvelle année mais en restant 14% du temps sur site,

Si la concentration moyenne est > UAT, recommencer une campagne une nouvelle année mais avec une fréquence de mesure accrue à 50% du temps.

## 5.4 Conclusions

Dans un souci d'efficacité et d'homogénéité des politiques de surveillance des métaux dans l'air ambiant, le groupe de travail sur la 4<sup>ème</sup> directive européenne s'efforce de formuler des propositions quant à la meilleure stratégie à adopter afin de répondre aux demandes de la commission européenne.

Dans le futur, la surveillance des ZAS sera réalisée selon une stratégie qui découlera des informations obtenues lors de l'évaluation préliminaire qui a déjà commencé pour certaines AASQA et qui se poursuivra au cours des trois prochaines années.

Cette évaluation préliminaire présente des problématiques spécifiques à chaque typologie de site (urbain, rural et industriel) qui découle notamment des niveaux de concentrations en métaux (< LAT/UAT ou pas) et du nombre de sites à évaluer dans les trois années à venir.

## 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> sont maintenant analysés en routine par une majorité d'AASQA. Nos actions, en 2006, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats ainsi que la transmission d'informations vers les AASQA. Nous avons également cherché à améliorer notre connaissance des travaux menés sur le terrain à travers les actions suivantes :

- le contrôle et la distribution de filtres vierges en fibre de quartz pour le prélèvement des PM<sub>10</sub> en vue de l'analyse des métaux,
- la réalisation d'un bilan national des mesures continues ou ponctuelles pour les 4 métaux (As, Cd, Ni, Pb) réalisées par les AASQA depuis 1999,
- la participation au groupe de travail « 4<sup>ème</sup> directive européenne : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant,
- la rédaction d'un guide technique et méthodologique de prélèvement et d'analyse des 4 métaux réglementés.

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis cinq ans s'avère confortée par l'intérêt continu que lui portent les AASQA (2825 filtres distribués au cours de l'année 2006).

Le premier bilan de la mesure des 4 métaux réglementés a permis d'effectuer un état d'avancement de l'évaluation préliminaire pour chaque AASQA. On a également pu identifier certaines zones de dépassement de seuil et les sources, principalement industrielles, liées à ces dépassements. Enfin, ces informations ont contribué à une réflexion sur la stratégie de prélèvement à adopter au niveau national afin de répondre au mieux aux directives européennes.

Le groupe de travail sur la 4<sup>ème</sup> directive européenne travaille sur des propositions de stratégie à promouvoir pour répondre aux demandes de la commission, avec un souci d'efficacité et d'homogénéité des politiques nationales de surveillance des métaux dans l'air ambiant.

L'évaluation préliminaire répond à des contraintes spécifiques liées aux types de sites (urbain, rural et industriel), aux niveaux de concentrations en métaux mesurés et à la multiplicité des sites à évaluer dans les trois années à venir.

Le guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub> s'est efforcé de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives et normes européennes.

Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir une surveillance de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison auprès des laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique).
- Relancer les efforts engagés dans la recherche d'une technique d'analyse ne nécessitant pas de préparation des échantillons et permettant de réduire les coûts d'analyse, problème majeur pour les AASQA. Les techniques de mesure actuellement disponibles sur le marché ne permettent pas pour l'instant de développer une telle méthode et les laboratoires prestataires n'investissent pas à ce niveau. Toutefois, une veille technologique maintenue sur ce sujet permettra d'en suivre l'évolution et d'identifier si une nouvelle méthode pourrait répondre aux besoins des AASQA.
- Envisager toute évolution technique potentielle tant au niveau analytique que de celui du prélèvement ou de la modélisation permettant de répondre à une meilleure efficacité en terme de stratégie de surveillance de la qualité de l'air en rapport avec la 4<sup>ième</sup> directive fille.
- Finaliser la réflexion sur la stratégie de prélèvement à mettre en œuvre pour l'évaluation préliminaire et la surveillance des métaux au niveau des AASQA, afin de répondre aux exigences de la 4<sup>ième</sup> directive sur le plan national.

## **ANNEXE 1 : DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE**

## MESURES :

POLLUANTS REGLEMENTES VISES PAR LA 4<sup>ème</sup> DIRECTIVE FILLE

### **ETUDE 18 : SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DANS L'AIR AMBIANT**

*EMD*

## OBJECTIFS

- Aider les réseaux à assurer la qualité et l'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français (fourniture de kit de test de laboratoire (filtres et matériau de référence), distribution de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée).
- Réaliser un bilan des mesures menés dans le cadre de la surveillance des métaux lourds par les AASQA.
- Participer à la réflexion sur la stratégie de prélèvement dans le cadre du GT « nouveaux polluants ».
- Elaborer un guide de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des 4 métaux réglementés dans l'air ambiant.

## TRAVAUX ANTÉRIEURS ET EN COURS

Ces travaux sont menés dans le cadre de la surveillance des métaux lourds par les AASQA. L'EMD joue un rôle de conseiller technique et de maître d'œuvre en assurance qualité auprès des réseaux impliqués.

Les travaux suivants sont en cours :

- Dans un objectif de qualité et d'homogénéité des mesures sur l'ensemble du territoire français, nous conseillons les AASQA sur la mise en œuvre du prélèvement et de l'analyse des métaux dans les particules et nous leur fournissons des filtres en fibre de quartz, de qualité contrôlée.
- Depuis trois ans (2003, 2004 et 2005), nous avons réalisé des exercices de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb sur des échantillons de particules prélevés en parallèle ainsi que sur une solution standard en collaboration avec le LNE en 2005. Ces exercices ont permis de montrer la qualité des résultats fournis par la majorité des laboratoires, mais aussi de mettre en évidence les problèmes rencontrés, tant au niveau de la minéralisation que de l'analyse des métaux par certains.
- A la demande de certaines AASQA et afin d'anticiper un possible élargissement de la gamme des 4 métaux réglementés, nous avons testé le protocole analytique actuellement utilisée (méthode normalisée CEN14902) pour la mesure des métaux Cr, Cu, Fe, Mn, V et Zn. Cette étude a mis en évidence certaines difficultés de minéralisation, d'analyse ou d'obtention de blancs « propres » pour le Fe, Cr et Zn.

## TRAVAUX COMPLÉMENTAIRES ET NOUVEAUX PROPOSÉS POUR 2006

- Nous poursuivrons notre rôle de conseillé technique auprès des AASQA, ainsi que la fourniture de filtres en fibre de quartz de qualité contrôlée.
- Dans un souci de qualité et d'homogénéité des mesures obtenues par les AASQA et en accord avec la réglementation, nous élaborerons un guide technique et méthodologique du prélèvement et de l'analyse des métaux (Ni, Cd, As, Pb) dans les particules de l'air ambiant. Ce guide qui se veut pratique abordera entre autre la

sélection des supports et des outils de prélèvement, le choix des laboratoires d'analyse et le rappel de la norme préconisée pour l'analyse des métaux.

- Nous effectuerons un bilan national des mesures de métaux effectuées par les AASQA depuis 1999 que ce soit lors de campagnes ponctuelles ou sur des sites de mesures en continu. Les objectifs sont de parvenir à une évaluation des travaux déjà accomplis et des niveaux de concentrations mis en évidence au plan national. Cela apportera des éléments de réflexion sur la stratégie future à adopter au regard de la réglementation en vigueur.
- Participation au GT « nouveaux polluants » et à la réflexion sur la stratégie de prélèvement. La 4<sup>ième</sup> directive fille 2004/107/CE peut être sujette à de multiples interprétations et nécessite donc un travail discussion et d'explication approprié. Les questions suivantes seront notamment abordées : La fréquence des prélèvements, le choix des sites (rural, urbain, industries), les méthodes de prélèvement alternative particulièrement pour les mesures indicatives, la modélisation, les questions relatives aux incertitudes...

## **COLLABORATIONS**

- Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- Le Comité Européen de Normalisation,
- MEDD, ADEME.

## **DURÉE DES TRAVAUX**

L'étude se déroulera sur un an.

## **PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX**

- 800 h ingénieur : L. ALLEMAN.
- 300 h technicien : B. MALET, B. HERBIN.