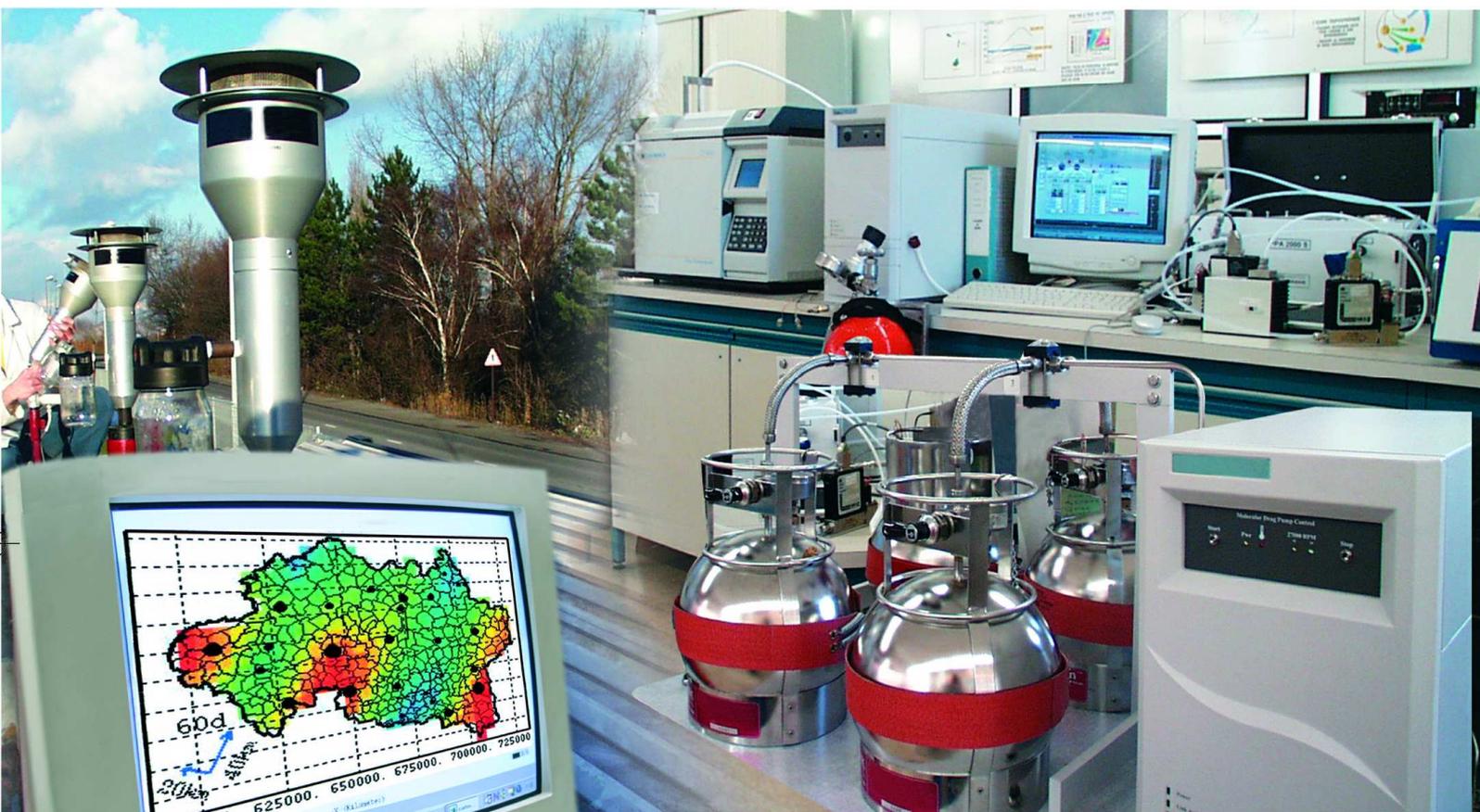




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Surveillance des HAP

**Synthèse des travaux du LCSQA menés sur les  
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (1997-2011)**

Programme 2011

GUILLAUME HAREL, 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, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils 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 au MEDDTL et 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.**





# Synthèse des du LCSQA menés sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (1997-2011)

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

**Etude : Surveillance des HAP**  
 Programme financé par la  
 Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2011

Guillaume HAREL, Eva LEOZ-GARZIANDIA

Ce document comporte 35 pages (hors couverture et annexes)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Guillaume HAREL	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
<b>Qualité</b>	Ingénieur à l'unité Chimie, Métrologie, Essais  Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Chimie Métrologie Essais  Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle Caractérisation de l'environnement  Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME/ABSTRACT .....</b>	<b>7</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>8</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>9</b>
<b>2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET NORMATIF .....</b>	<b>10</b>
2.1 Contexte réglementaire .....	10
2.2 Contexte normatif.....	11
<b>3. APPUI METROLOGIQUE DU LCSQA POUR LA SURVEILLANCE DES HAP DANS L’AIR AMBIANT SELON LA DIRECTIVE 2004/107/CE .....</b>	<b>11</b>
3.1 Prélèvement des HAP .....	11
3.1.1 Technique de prélèvement .....	11
3.1.2 Artefacts de prélèvement.....	15
3.2 Analyse des HAP .....	17
3.2.1 Méthode analytique .....	17
3.2.2 Stockage des échantillons avant analyse.....	19
3.3 Assurance qualité.....	19
3.4 BILAN.....	20
<b>4. ETUDES PROSPECTIVES REALISEES PAR LE LCSQA.....</b>	<b>21</b>
4.1 Mesure des HAP dans les dépôts .....	21
4.2 Dérivés nitrés et oxygénés des HAP .....	22
<b>5. CARACTERISATION DES CONCENTRATIONS AMBIANTES EN HAP SUR LE TERRITOIRE FRANÇAIS .....</b>	<b>23</b>
5.1 Réseau de surveillance nationale : programme pilote.....	24
5.2 Surveillance des sites d’intérêt : « hot spots » et zones de fond.....	25
<b>6. TRAVAUX COLLABORATIFS EUROPEENS ET GT NATIONAUX.....</b>	<b>27</b>
6.1 Participation aux travaux européens .....	27
6.2 GT et CS nationaux.....	28
<b>7. IDENTIFICATION DES SOURCES EMETTRICES DES HAP : CAS DE LA SOURCE « CHAUFFAGE DOMESTIQUE AU BOIS » .....</b>	<b>29</b>
<b>8. CONCLUSION.....</b>	<b>30</b>

**REFERENCES..... 31**  
**LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES..... 34**

## **RESUME/ABSTRACT**

Le présent document a pour but de synthétiser les études entreprises par le LCSQA dans le cadre de la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sur le territoire français. Celles-ci ont débuté en 1997 à la suite de l'adoption par le Conseil Européen de la directive 96/62/CE et ont dans un premier temps porté sur l'élaboration d'un protocole de mesure applicable aux associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) tant du point de vue technique que logistique et financier. Le LCSQA/INERIS a ainsi développé, en tenant compte des nombreux enseignements tirés du programme pilote HAP et des évolutions réglementaires, une stratégie métrologique adaptée au prélèvement et à l'analyse de ces composés par les AASQA.

Dans un deuxième temps, le LCSQA/INERIS a préférentiellement orienté ses travaux dans une optique de surveillance des HAP : caractérisation des concentrations ambiantes selon la typologie de site ou l'environnement proche (étude de sources ponctuelles émettrices), évaluation de la contribution du chauffage au bois, prise en compte des évolutions réglementaires (mesure des HAP dans les dépôts) et des problématiques émergentes (dérivés polaires des HAP). L'INERIS a également poursuivi sa mission de soutien et d'expertise métrologique en entreprenant plusieurs campagnes de terrain relatives à l'utilisation de « denuders » à ozone pour l'échantillonnage du B[a]P.

Enfin, en parallèle de ces études, le LCSQA/INERIS a activement et continuellement participé aux travaux européens de normalisation (rédaction du « position paper », groupe CEN TC 264 WG 21) ainsi qu'aux groupes de travail (GT) et Commissions de suivi (CS) nationaux.

*The present report aims at summarizing the studies undertaken by the LCSQA within the frame of PAH monitoring on the French territory. The latter started in 1997 after the passing by the European Council of the 96/62/CE directive and were firstly focused on the preparation of a measurement method which could be applied to the French air quality monitoring network regarding the technical as well as the logistic and financial aspect. Thus, thanks to the knowledge learnt from the PAH pilot campaign and considering the regulatory evolutions, the LCSQA/INERIS developed a suitable metrological strategy for the measurement and analysis of these compounds by the monitoring network.*

*Then, the LCSQA preferentially focused its works on the PAH monitoring in itself: characterization of ambient concentration according to the site type or to the close environment (study of emitting individual sources), evaluation of the wood heating contribution, consideration of the regulatory evolutions (PAH measurement in sediments) and emerging issues (polar PAH derivates). The LCSQA/INERIS also continues its mission of metrological support and expertise by undertaking a few field campaigns concerning the use of ozone scrubbers for the B[a]P sampling.*

*At last, in parallel to these studies, the LCSQA/INERIS has actively and continuously participated to the European normalization works (writing of the "position paper", CEN TC 264 WG 21) and to the National Working Groups.*

## **REMERCIEMENTS**

Le LCSQA remercie l'ensemble des acteurs de la qualité de l'air avec lesquels il a collaboré lors de la précédente décennie pour la surveillance des HAP en France, à savoir :

- Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)<sup>1</sup> ainsi que leurs laboratoires associés ;
- Le Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) ;
- L'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) ;
- Le Ministère chargé de l'environnement ;
- Le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris (LHVP) ;
- Le Laboratoire de Chimie et Environnement de l'université de Provence (LCE) ;
- Le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'université de Savoie (LCME) ;
- Les fournisseurs d'appareils : Ecomesure, Digitel...

---

<sup>1</sup> Les noms des AASQA cités dans ce rapport sont ceux qui étaient en vigueur au moment de la réalisation des études. Certaines AASQA ont changé de nom depuis notamment suite à la régionalisation.

## **1. INTRODUCTION**

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) constituent une classe de composés organiques formés d'au moins deux anneaux aromatiques fusionnés, entièrement constitués de carbone et d'hydrogène.

Ils sont formés lors de la combustion incomplète ou lors des processus pyrolytiques à haute température dus au déficit d'oxygène ( $T \geq 500 \text{ °C}$ ) mettant en cause des combustibles fossiles, ou plus généralement des composés contenant du carbone et de l'hydrogène. Ainsi, les principales sources de HAP sont la combustion de carburants fossiles (pétrole ou charbon), l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, les feux de forêts, la production du gaz, les usines de traitement du bois, les gaz d'échappement automobile et l'incinération de déchets. Des quantités importantes de HAP peuvent également être émises dans l'atmosphère lors d'éruptions volcaniques.

La distribution en taille des HAP montre que ceux ci se trouvent adsorbés sur des particules de très petite taille appartenant à la fraction inhalable de l'aérosol. Compte tenu du fait qu'une des voies d'exposition de la population aux HAP est la voie pulmonaire, une fraction de ces composés va donc pouvoir pénétrer dans l'organisme soit par l'intermédiaire des cellules de l'épithélium bronchique soit au niveau alvéolaire. Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent un caractère mutagène.

Compte tenu de leur toxicité, les HAP font l'objet d'une surveillance dans les différents milieux au niveau Européen voire mondial. En Europe, la directive 96/62/CE du 27 septembre 1996 [1] adoptée par le Conseil Européen prévoit dans son annexe I la mesure des HAP par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air des états membres.

Depuis lors, le LCSQA, l'ADEME et les AASQA ont communément œuvré afin de développer une stratégie et des outils métrologiques répondant aux exigences des textes réglementaires promulgués à la suite de cette directive, afin d'assurer la couverture de l'ensemble du territoire français pour la surveillance des HAP.

Dans l'attente d'une directive et d'une norme spécifique, les actions du LCSQA se sont dans un premier temps concentrées sur la mise en place et la validation d'une méthode de mesure des HAP applicable aux AASQA aussi bien du point de vue du prélèvement et de l'analyse que du point de vue financier. Le LCSQA a notamment coordonné le programme pilote de surveillance des HAP (début 2001), ce qui lui a permis, grâce aux enseignements tirés, d'anticiper la 4<sup>ème</sup> directive fille 2004/107/CE [2] et de proposer aux AASQA dès 2004, un guide de recommandations pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant, les dépôts ainsi que par modélisation. Ce guide est depuis mis à jour très régulièrement en fonction des progrès métrologiques, en modélisation ainsi que des nouveaux textes réglementaires.

Les travaux du LCSQA ont par ailleurs parfois été entrepris dans une optique de perspective et de recherche afin par exemple d'anticiper les évolutions réglementaires (cas de la mesure des HAP dans les dépôts) ou de mieux cerner les enjeux d'une nouvelle problématique (cas des dérivés oxygénés et nitrés des HAP).

Grâce aux études réalisées dans le cadre du programme pilote et à la surveillance des sites d'intérêt (« hot spots » et zones de fond) non intégrés dans le programme pilote, les travaux du LCSQA ont également permis de caractériser les concentrations en HAP par typologie de sites sur l'ensemble du territoire, et ceci afin de mieux identifier les sites prioritaires à surveiller.

Dans le but de mieux identifier les sources principales responsables des émissions de HAP et ainsi de mieux comprendre les dépassements de la valeur seuil parfois observés pour le B[a]P, le LCSQA a entrepris une importante étude sur la contribution du chauffage au bois domestique aux concentrations ambiantes en HAP mesurées dans les grandes agglomérations.

Enfin, en parallèle de ces études, l'INERIS a activement et continuellement participé aux travaux européens de normalisation (rédaction du « position paper », groupe CEN TC 264 WG 21) ainsi qu'au GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb » piloté par l'ADEME à partir de 2005, transformé en Commission de Suivi « benzène, HAP, métaux lourds » depuis 2009 et désormais piloté uniquement par le LCSQA depuis 2010.

Cette synthèse a pour objectif de rappeler et de valoriser l'ensemble des travaux accomplis par le LCSQA dans le cadre de la mesure des HAP depuis 1997 et de permettre aux acteurs du LCSQA et des AASQA de facilement faire le lien entre les informations disponibles à ce jour et les rapports correspondants.

## **2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET NORMATIF**

### **2.1 CONTEXTE REGLEMENTAIRE**

Au niveau de l'air ambiant, la commission européenne a adopté la directive 2004/107/CE concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.

Cette directive a pour objectif de fixer, à l'horizon 2012, des valeurs cibles pour les concentrations dans l'air ambiant de certains métaux lourds et d'un HAP, le benzo[a]pyrène, classé 1 par l'IARC. La valeur cible définie pour les HAP par cette directive concerne uniquement le B[a]P et est de 1 ng/m<sup>3</sup> en moyenne annuelle dans les particules de taille inférieure à 10 µm (PM<sub>10</sub>) car il a été considéré comme traceur du risque cancérigène lié à cette famille de polluants.

En complément, cette directive donne une liste des HAP complémentaires à surveiller dans l'air ambiant et dans les dépôts. Il s'agit du B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP et DB[ah]A tous classés 2B par l'IARC à l'exception du DB[ah]A qui est classé 2A, Ils se trouvent également essentiellement en phase particulaire.

## 2.2 CONTEXTE NORMATIF

Deux normes européennes existent à ce jour pour la surveillance réglementaire des HAP :

- NF EN 15549 (2008). Qualité de l'air – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant (Air Quality – Standard method for the determination of the concentrations of benzo[a]pyrene in ambient air) ;
- NF EN 15980 (2011). *Qualité de l'air – Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et indéno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques (Air Quality – Determination of the deposition of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and indéno[1,2,3-cd]pyrene).*

Leur application est obligatoire pour la réalisation des mesures des HAP dans un contexte réglementaire.

## **3. APPUI METROLOGIQUE DU LCSQA POUR LA SURVEILLANCE DES HAP DANS L'AIR AMBIANT SELON LA DIRECTIVE 2004/107/CE**

Ce chapitre concerne les travaux réalisés par le LCSQA/INERIS sur la métrologie pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant et s'articule principalement autour des thématiques du prélèvement et de l'analyse de ces composés. Les travaux sur les dépôts sont présentés dans le chapitre suivant.

Ces travaux ont précédé voire accompagné les travaux normatifs au sein du groupe 21 du CEN.

### 3.1 PRELEVEMENT DES HAP

#### 3.1.1 TECHNIQUE DE PRELEVEMENT

En réponse à la directive 96/62/CE, le LCSQA a débuté ses travaux de recherche pour la proposition d'une méthode de prélèvement aux AASQA en 1997. La méthode proposée a été élaborée progressivement et de manière très pragmatique, de façon à répondre à un certain nombre d'interrogations.

- ***Quels HAP mesurer ? Doit-on les mesurer à la fois dans la phase particulaire et dans la phase gazeuse, séparément ou en global ? [3]***

Une première étude bibliographique a été menée en 1997 afin de quantifier les niveaux de concentration des HAP dans l'air ambiant et de déterminer s'il était préférable d'effectuer une mesure globale automatique (uniquement sur la phase particulaire) ou discontinue (prélèvement et analyse en différée : phases particulaire et gazeuse) des HAP.

Compte tenu de la répartition gaz/particule (HAP les plus légers représentant en général 90 % en masse des HAP totaux), de la variabilité saisonnière de cette dernière ainsi que du gain en séparation et quantification (facteur 100) des HAP par une technique discontinue, un prélèvement de la phase gazeuse sur mousse en polyuréthane et de la phase particulaire sur filtre en fibre de quartz suivi d'une analyse en différée a été préféré.

En parallèle de ce travail bibliographique un premier prélèvement terrain de 8 h a été réalisé dans un tunnel routier avec trois préleveurs grand volume (HVS) afin d'étudier la répétabilité de ce type de dispositif.

La technique globale en continue a néanmoins été jugée intéressante en tant que technique indicative mais a dû être mise de côté rapidement du fait de l'impossibilité de donner des valeurs en concentration pour les HAP individuellement.

➤ **Quels échantillonneurs utiliser ? Est-il préférable d'utiliser un préleveur haut débit (HVS) ou faible débit (LVS) ? [4,5,6,7,8,9,10,13]**

Une première comparaison entre HVS, LVS et préleveurs automatiques sur la fraction totale des particules en suspension (têtes TSP) a eu lieu en 1998 à la porte d'Auteuil en collaboration avec AIRPARIF, le LHVP et Ecomesure [4]. Les résultats ont indiqué un écart faible entre HVS et LVS mais qui correspondait à seulement une journée de mesure, ainsi qu'une information fournie par l'appareil automatique globalement 7,7 fois plus importante que pour le HVS (ordre de grandeur similaire à celui observé par l'équipe Italienne d'Agnesod et al., 1996). Des campagnes de comparaison entre HVS et LVS ont donc été poursuivies sur des durées plus importantes :

- En 1999, en collaboration avec le LHVP sur le site du LHVP : 2 prélèvements de 24 h mettant parallèlement en œuvre un HVS (15 m<sup>3</sup>/h) et un LVS (1,5 m<sup>3</sup>/h) sur la fraction TSP [5],
- En 2000, en collaboration avec Atmo Poitou-Charente à la Rochelle (site trafic) : 2 préleveur HVS sur la fraction TSP (Andersen 16 m<sup>3</sup>/h et Digital 17 m<sup>3</sup>/h) et 2 préleveurs LVS sur la fraction PM<sub>10</sub> (ACCU 1 m<sup>3</sup>/h et Partisol 1 m<sup>3</sup>/h) ont fonctionné en parallèle pendant une campagne de 4 jours, avec un changement de filtre et de mousse pour les appareils HVS toutes les 24 h [6],

Ces deux campagnes ont mis en évidence une sous estimation des concentrations en HAP totaux par les échantillonneurs LVS du LHVP et ACCU en comparaison avec les appareils HVS. Pour l'échantillonneur bas-débit Partisol (qui à l'époque, ne proposait qu'une mesure sur filtre), la sous estimation était moins marquée. Dans tous les cas cette sous-estimation récurrente avec les appareils bas débit pouvait être attribuée aux difficultés analytiques liées à la quantité de matière plus faible prélevée avec ce type d'appareils en comparaison avec les appareils haut débit.

En 2001, compte tenu des problèmes analytiques identifiés lors de l'utilisation des appareils bas débit, le LCSQA/INERIS propose un rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP aux AASQA participant au programme pilote de surveillance. Dans la partie prélèvement, il était recommandé d'utiliser un appareil moyen ou haut-débit et un échantillonnage des 2 phases (particulaire et gazeuse<sup>2</sup>) avec une tête de prélèvement PM<sub>10</sub> [7].

En parallèle, le LCSQA a poursuivi cette même année ses travaux de comparaison entre préleveurs HVS et LVS. Une campagne de 7 jours a été entreprise en collaboration avec Air LR sur un site urbain de Montpellier afin de comparer 2 appareils HVS (Andersen 16 m<sup>3</sup>/h équipé d'une tête TSP et Digitel 30 m<sup>3</sup>/h équipé d'une tête PM<sub>10</sub>) et un appareil LVS équipé d'une tête PM<sub>10</sub> (Partisol 1 m<sup>3</sup>/h qui permet désormais la mesure des 2 phases). Grâce à l'amélioration de la chaîne analytique (cf. 3.2), un même pas de prélèvement de 24 h a pu être imposé aux deux types d'échantillonneurs. Des concentrations très proches ont été obtenues pour les HAP en phase gazeuse entre les 3 préleveurs.

Pour la phase particulaire, une plus grande variabilité des résultats a été observée, mais celle-ci a été attribuée à une pollution externe du prélèvement (fumée de cigarette des vigiles).

#### Comparaison vis à vis des appareils portatifs

En 2002, le LCSQA/INERIS a participé à une comparaison métrologique entre les préleveurs portatifs et ceux utilisés par les AASQA sur le programme pilote. Ainsi la mesure des HAP particuliers par l'appareil portable ChemPass (retenu pour le projet GENOTOX'ER<sup>3</sup>) a été confrontée à celle indiquée par un DA-80. Une très bonne corrélation a été observée entre ces 2 échantillonneurs, malgré le fait que le ChemPass semblait systématiquement sous-estimer les concentrations. Il a été conclu que ChemPass demeurerait un outil adapté pour le suivi de l'exposition mais qu'il pouvait présenter certaines limites en atmosphère faiblement polluée du fait de son très faible débit ( $\approx 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ ) [8].

La comparaison des préleveurs haut et bas débit s'est poursuivie lors des campagnes d'utilisation des denuder à ozone (cf, artefacts de prélèvement en (cf. 3.1.2) : en 2005 à Chamonix, avec Air APS et à Gennevilliers avec AIRPARIF [9], en 2007 à Gennevilliers avec AIRPARIF [10] et en 2008 à Vénissieux avec COPARLY. Un rapport réunissant ces différentes campagnes a été publié en 2010 [28]. Dans l'ensemble, peu de différences ont été observées entre les 2 types de préleveurs. Le seul inconvénient retenu pour l'utilisation d'un appareil bas-débit de type Partisol, est les limites de quantification pouvant parfois être trop élevées pour un prélèvement en zone de fond faiblement polluée.

---

<sup>2</sup> Dans un premier temps la phase gazeuse avait été retenue car dans les premières versions de la directive le fluoranthène faisait partie des HAP retenus..

<sup>3</sup> Le projet GENOTOX'ER visait à réaliser une évaluation quantitative du risque cancérigène lié aux particules atmosphériques pour des populations urbaines.

Ainsi, pour le B[a]P la norme NF EN 15549 [11] stipule simplement que le prélèvement doit avoir lieu sur la fraction PM<sub>10</sub> avec un échantillonneur équivalent à ceux décrit par la norme NF EN 12341 [12], ce qui implique qu'aussi bien des préleveurs haut que bas débit peuvent être utilisés (dans le respect des limites de détection fixées à 0,04 ng/m<sup>3</sup>). Néanmoins, dans son rapport de recommandations (le dernier en date à été publié en 2011 [13]), le LCSQA préconise tout de même l'utilisation d'un appareil haut-débit (supérieur à 15 m<sup>3</sup>/h) compte tenu des incertitudes de mesure fixées par la directive 2004/107/CE et des performances analytiques actuelles des laboratoires (résultats issus des comparaisons interlaboratoires organisés par le LCSQA).

➤ ***Quelle doit être la durée et la périodicité du prélèvement ? [3,5,7]***

En 1997, au vu des performances analytiques de l'époque, le LCSQA/INERIS estimait qu'un volume minimal de 150 m<sup>3</sup> était nécessaire à la quantification des HAP [3]. En 1999, le LCSQA a réalisé une étude comparative sur le site du LHVP entre des prélèvements HVS (TSP) de 8 h et de 24 h (8 prélèvements en parallèle). Les résultats n'indiquaient alors pas de différences très significatives selon la durée de prélèvement. Le LCSQA a également étudié l'éventualité de scinder le prélèvement de 24 h en deux prélèvements de 8 h et 16 h, mais cette approche n'a pas été retenue car jugée trop lourde à mettre en place d'un point de vue logistique. Ainsi, dans un souci logistique mais également afin de répondre aux exigences qui commençaient à se dessiner au niveau européen, l'INERIS a proposé des prélèvements HVS de 24 h [5].

Sur la base de prélèvements HVS, l'INERIS a entrepris dès 1997 une étude de faisabilité économique et technique de la surveillance des HAP. Celle-ci a révélé que d'un point de vue analytique, la méthode ne serait supportable par les associations de surveillance tant sur le plan technique que financier, que si elle n'excédait pas 1 mesure par semaine [3]. Ainsi, pour la mise en place du programme pilote, l'INERIS préconisait en 2001 un prélèvement de 24 h tous les 6 jours, à jour tournant de façon à couvrir l'ensemble des jours de la semaine. Ceci impliquait donc un prélèvement pouvant survenir le week-end et nécessitant le déplacement du personnel sur site pour récupérer les supports de prélèvement. A la demande des AASQA participantes, une étude de la stabilité des HAP sur supports après prélèvement sur 48 h a été réalisée par le LCSQA afin d'éviter des déplacements inutiles sur site le week-end. Les résultats n'ont pas indiqué d'effets significatifs pour l'action de laisser les supports de prélèvement dans les échantillonneurs sur une durée de 2 jours, dans les conditions de température de travail rencontrées (T° < 26 °C) [7].

Cette étude a été complétée en 2010 lors de l'apparition sur le marché des appareils permettant de conserver les échantillons sur site dans des enceintes réfrigérées localisées à l'intérieur des appareils de prélèvement. Ainsi, 4 appareils de prélèvement ont été testés en parallèle (DA80 « standard », DA80 équipé d'un système réfrigéré, Partisol Plus « standard », Partisol Plus réfrigéré), durant trois semaines. Les essais ont porté sur des durées de conservations de 24 et 48h afin de simuler un stockage durant le week-end à l'intérieur de l'appareil, de prélèvement. Il a été choisi une température de consigne de 15°C pour les appareils réfrigérés.

Compte tenu des résultats obtenus et en attendant de les compléter avec une autre étude en 2012, le LCSQA recommande tout de même l'utilisation d'appareil réfrigéré lors d'une utilisation en extérieur à risque de fort ensoleillement et/ou de forte chaleur. Pour les appareils placés en station climatisée et/ou les campagnes réalisées en période hivernale, compte tenu du coût de l'investissement, l'utilisation du module de réfrigération n'est pas indispensable [29].

La période minimale de saisie des données de 14 % mise en place durant le programme pilote, a depuis été complétée en fonction des objectifs qualité de la 4<sup>ème</sup> directive fille adoptée en 2004 qui prévoit pour la mesure « fixe » du B[a]P une période minimale de 33 % (soit un prélèvement tous les 3 jours).

### 3.1.2 ARTEFACTS DE PRELEVEMENT

Les travaux du LCSQA ont de plus permis de mettre en évidence l'existence de différents paramètres influents pour la détermination de la concentration en HAP dans l'air ambiant.

#### ➤ La température [14,15]

Un rapport INERIS publié en 1997 fait référence à une étude entreprise dans le cadre d'une thèse afin d'étudier l'artefact de volatilisation pour les HAP adsorbés sur des particules émises par les véhicules diesel. Pour ce faire, un préleveur grand volume avait été utilisé à deux températures différentes : 20 et 30°C. Les résultats ont indiqué une influence non négligeable de la température sur la répartition entre les phases gazeuse et particulaire pour certains HAP comme le pyrène et le fluoranthène [14].

Dans le cadre du programme pilote, le LCSQA a également souhaité, à partir des données de surveillance, étudier l'influence des conditions météorologiques sur la répartition gaz/particules pour les HAP. Pour ce faire, il a notamment été demandé aux villes de Lille (AREMA LM) et de Marseille (AIRMARAIX et AIRFOBEP) d'extraire et d'analyser séparément les filtres et les mousses sur la durée du programme pilote. Les résultats ont indiqué que durant l'hiver le pourcentage de HAP en phase particulaire était supérieur à celui observé durant les mois les plus chauds. Ceci a donc confirmé l'influence de la température sur la partition des HAP entre les phases particulaire et gazeuse, que celle-ci soit d'origine primaire (liée à la tension de vapeur de chaque HAP) ou secondaire (baisse de la température en hiver qui implique l'apparition de la source « chauffage domestique au bois »). Il est à signaler que le B[a]P n'a jamais été identifié dans les échantillons de la phase gazeuse du programme pilote confirmant ainsi le choix de la directive de surveiller ce composé exclusivement en phase particulaire [27].

En outre, toujours dans le cadre du programme pilote, 4 campagnes ponctuelles de prélèvement réalisées en 2002 sur deux sites industriels, un site trafic et un site de fond ont également mis en évidence l'influence de la température ambiante sur la répartition gaz/particules des HAP et des HAP oxygénés (avec une variation différentes pour les HAP oxygénés) [15].

➤ **L'ozone [9,10,16,28]**

Au regard de la grande disparité des résultats des études européennes concernant l'évaluation des pertes en B[a]P sur filtre induites par l'ozone et en vue de la rédaction de la norme pour le mesurage du B[a]P dans l'air ambiant, l'INERIS a entrepris dès 2004 une série de campagnes d'étude portant sur l'utilisation de denuders pour le prélèvement du B[a]P. Ainsi, afin d'évaluer les pertes en B[a]P susceptibles de se produire lors de prélèvements « classiques », différents préleveurs traditionnels (haut et bas débit) ont fonctionné en parallèle avec et sans denuder à ozone.

Ainsi qu'il l'a été précédemment mentionné, un bilan des campagnes d'étude réalisé en 2010 [28]. Le **Tableau 1** ci-dessous est extrait de ce rapport et synthétise les conditions de prélèvement ainsi que les résultats obtenus pour les campagnes de terrain.

Etude		Conditions de prélèvement						Pertes en B(a)P (%)
Participants	Denuder	Site	Période	Débit (m <sup>3</sup> /h)	Durée	[O <sub>3</sub> ] (µg/m <sup>3</sup> )	B[a]P (ng/m <sup>3</sup> )	
INERIS et LCE, 2005 <b>[9]</b>	MnO <sub>2</sub>	Périurbain (Chamonix, France)	Février	1,0	13 essais de 12 h	46	0,38	Moyenne : <b>30</b>
	XAD 4			1,9 – 3,5	13 essais de 12 h		0,45	Moyenne : <b>56</b>
INERIS et AIRPARIF, 2007 <b>[10]</b>	MnO <sub>2</sub>	Urbain (Gennevilliers, France)	Aout - septembre	1,0	22 essais de 24 h	34	0,13	Moyenne : <b>17</b>
				30,0			0,13	Moyenne : <b>19</b>
INERIS et COPARLY, 2008 <b>[28]</b>	MnO <sub>2</sub>	Industrielle (Vénissieux, France)	Eté	1,0	25 essais de 24 h	57	0,69	Moyenne : <b>21</b>
				30,0			0,56	Moyenne : <b>28</b>

*Tableau 1 : Synthèse des campagnes relatives à l'étude de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la mesure du B(a)P*

Les campagnes de prélèvement ont révélé des pertes en B[a]P variant globalement entre 20 et 60 % selon les conditions de prélèvement et la typologie des sites. L'étude de l'influence des paramètres et conditions de prélèvement sur les pertes mesurées en B[a]P demeure encore à ce jour insuffisante. Plusieurs paramètres influents ont néanmoins pu être mis en évidence par l'INERIS tels que la concentration en ozone et en B[a]P dans l'air ambiant, les conditions météorologiques ainsi que l'efficacité du denuder utilisé.

En ce qui concerne ce dernier paramètre, l'INERIS a par ailleurs réalisé, en parallèle des campagnes de prélèvement, deux études en laboratoire afin d'évaluer l'efficacité de piégeage de l'ozone des denuders utilisés :

- Cartouche ChemComb (comprenant le denuder MnO<sub>2</sub>) utilisée pour le Partisol à spéciation : l'efficacité de la cartouche ChemComb a été évaluée pour trois concentrations différentes en ozone (190, 385 et 770 µg/m<sup>3</sup>). L'efficacité mesurée était de l'ordre de 99% [16] ;

- Denuder MnO<sub>2</sub> utilisé pour le DA-80 : l'efficacité du denuder utilisé pour le DA-80 a été évaluée par l'INERIS pendant 7 jours selon des conditions atmosphériques variables. Les tests ont révélé une efficacité variable du denuder MnO<sub>2</sub> pour un débit de prélèvement élevé selon la concentration en ozone et les conditions climatiques (en particulier l'humidité). L'efficacité du denuder semble en effet décroître avec des concentrations en ozone et/ou une humidité atmosphérique élevées [10].

En 2011 les travaux relatifs à la réactivité du B[a]P avec l'ozone se sont poursuivis afin de continuer à contribuer aux travaux européens. Ceci s'est traduit par la réalisation d'une campagne de terrain mettant en œuvre les nouveaux denuders présents sur le marché ou à l'état de développement. Le denuder développé par le laboratoire de recherche LCME de l'Université de Savoie a notamment été retenu du fait que son efficacité de fonctionnement soit moins sensible à la présence d'humidité. Cette étude a fait l'objet d'une note de synthèse publiée dans le premier trimestre de 2012 [30].

## 3.2 ANALYSE DES HAP

### 3.2.1 METHODE ANALYTIQUE

Les travaux de recherche relatifs au choix d'une technique analytique pour la quantification des HAP ont débuté dès 1997, en parallèle de ceux menés sur le prélèvement, et ont principalement porté sur le choix d'une technique d'analyse et d'une méthode d'extraction (solvant, appareillage) des HAP.

#### ➤ **Technique d'analyse [3,5,6,7,13]**

Après un premier tour d'horizon bibliographique des techniques analytiques disponibles, le choix de l'INERIS s'est porté vers l'utilisation de la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) en phase inverse couplée à une détection fluorimétrique et/ou UV. Pour information, le seuil de détection visé à l'époque était de 0,1 ng/m<sup>3</sup> soit pour 100 m<sup>3</sup> et 1 mL de volume de reprise, 10 ng/mL [3]. Au fil des années, en fonction de l'avancement des travaux européens, et grâce à l'arrivée sur le marché des détecteurs fluorimétriques puissants les seuils de détection se sont améliorés d'un facteur 4 à 100 selon le HAP considéré [5,6]. Cette amélioration a en contre partie exigé des qualités des blancs et des solvants d'extraction assez contraignants mais atteignables pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant [7].

Dans le dernier rapport de recommandations [13], l'INERIS préconise, en accord avec la norme NF EN 15549, deux techniques d'analyse pour l'analyse des HAP :

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

➤ **Technique d'extraction-concentration [3,4,14,15,17]**

Initialement, filtres et mousses étaient extraits au soxhlet pendant respectivement 16 et 18 h. Les extraits étaient ensuite concentrés à l'évaporateur rotatif ou sous courant d'azote en présence d'éthylène glycol (pour éviter la mise à sec de l'échantillon) [3]. En 1998, dans un souci de diminution des quantités des solvants utilisés l'INERIS a fait l'acquisition d'un système automatique et accéléré d'extraction des HAP : ASE. Celui-ci a permis une amélioration de la qualité des résultats (meilleurs rendements d'extraction) ainsi qu'une diminution du temps d'extraction (seulement 20 mn) et de la consommation de solvant (volume 8 fois moins important). L'ASE fut dans un premier temps uniquement applicable aux filtres, l'extraction des mousses ayant toujours lieu au soxhlet. Le système ASE a été validé comparativement au soxhlet [4] ainsi que sur des échantillons de particules diesel [14]. En 2002 [15], des essais ont été réalisés avec l'ASE pour le calcul des taux de récupération sur les mousses en polyuréthane. Les résultats ont été jugés satisfaisants (taux de récupération supérieurs à 75 % pour les HAP les plus légers) et l'ASE a donc depuis également été mise en œuvre pour l'extraction des mousses.

Afin de répondre aux interrogations des laboratoires participant au programme pilote HAP concernant l'ASE, l'INERIS a organisé en octobre 2003 une journée d'échange entre le laboratoire d'analyse de l'INERIS, le fabricant du système ASE et les précédents intéressés. L'ensemble des participants se sont déclarés satisfaits de la journée d'information et l'éventualité de renouveler ce type d'événement avait alors été suggéré [17].

➤ **Solvant d'extraction [3,4,6]**

Un certain nombre d'études portant sur le choix du solvant d'extraction ont été menées par l'INERIS dans le cadre de la proposition d'un protocole de mesure aux AASQA participant au programme pilote HAP. Ainsi en 1997 [3], l'INERIS a réalisé une étude afin de comparer les rendements d'extraction des HAP sur les supports de prélèvement pour différents solvants : dichlorométhane/toluène pour l'extraction des membranes et dichlorométhane/mélange (hexane : éther) pour les mousses. Les conclusions ont indiqué que, pour les membranes, le dichlorométhane était efficace en termes de rendement (> 80%), sauf cas particulier des HAP les plus légers (naphtalène, acénaphthylène, fluoranthène), contrairement au toluène qui présentait des rendements très disparates et des problèmes de blanc de solvant. En ce qui concerne les mousses, les meilleurs résultats ont également été obtenus pour le dichlorométhane. L'INERIS a donc recommandé l'utilisation du dichlorométhane qualité HPLC ou pesticides pour l'extraction des HAP. Lors de cette même étude, il a été néanmoins indiqué que lorsque la matrice déposée sur la membrane contenait beaucoup de matières carbonées, seul le toluène était efficace pour l'extraction des HAP.

La même étude comparative entre le toluène et le dichlorométhane a été répétée pour le système d'extraction ASE en 1998 [4]. Pour l'ASE, les deux solvants donnaient des rendements d'extraction comparables, excepté pour les HAP les plus légers (difficulté à éliminer le toluène « plus lourd » que le dichlorométhane lors de l'étape de concentration).

En vue de préparer la campagne de comparaisons interlaboratoires des laboratoires participant au programme pilote HAP, l'INERIS a également effectué en 2000 [6] des essais sur les particules de référence NIST avec du dichlorométhane et un mélange hexane/acétone. Quelque soit le solvant, les écarts à la valeur théorique étaient de l'ordre de 10 %, avec néanmoins de meilleurs résultats pour le dichlorométhane.

### **3.2.2 STOCKAGE DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE**

Dans le cadre de la préparation du programme pilote HAP, l'INERIS a entrepris deux études sur le stockage des supports de prélèvement avant l'analyse. La première a été effectuée en 1997 [3] et a indiqué une décroissance significative des échantillons vierges dopés en HAP liquides et stockés à 4 °C (de l'ordre de 20 % en deux semaines pour le B[a]P par exemple).

Cette étude de stabilité a été poursuivie en 1998 [4] : une solution HAP étalon a été injectée sur des filtres vierges qui ont ensuite été stockés au réfrigérateur et extraits à différents intervalles de temps (le lendemain, 21 jours plus tard et 33 jours plus tard). Dès 21 jours, les pertes mesurées pour les HAP les plus légers (jusqu'au Fluorène) dépassaient les 80 %. L'INERIS a donc rappelé la nécessité d'effectuer les extractions au plus vite afin de diminuer les pertes en composés légers (au maximum 5 jours après le prélèvement).

Actuellement, bien que la norme NF EN 15549 préconise une durée maximale de stockage avant extraction de 2 mois pour le B[a]P, l'INERIS recommande un stockage des échantillons HAP n'excédant pas 1 mois (à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 6 °C) [13].

### **3.3 ASSURANCE QUALITE**

Afin de garantir une homogénéité des pratiques mises en œuvre et du rendu des résultats par les laboratoires d'analyse associés aux AASQA, le LCSQA/INERIS organise des comparaisons interlaboratoires pour les laboratoires prestataires des AASQA pour la mesure des HAP dans l'air ambiant, et ceci depuis 2001.

Pendant la phase pilote du programme de surveillance des HAP et avant l'adoption de la 4<sup>ème</sup> directive fille 2004/107/CE, l'objectif premier des comparaisons interlaboratoires était :

- de fournir aux AASQA des éléments sur les performances des laboratoires ;
- de permettre aux laboratoires d'améliorer leur savoir faire sur l'analyse des HAP sélectionnés ;
- d'obtenir une meilleure comparabilité des données obtenues à l'échelle nationale.

Ainsi des comparaisons interlaboratoires analytiques ont été réalisées dans cette optique en 2001 [7], 2003 [17], et 2004 [18] avec les laboratoires participant au programme pilote HAP (environ une dizaine). Les essais étaient alors généralement réalisés à partir de 3 types de matériaux préparés par l'INERIS : solution liquide étalon, extrait liquide d'un prélèvement d'air, et matériaux de référence solide (particules NIST).

Les comparaisons interlaboratoires se sont poursuivies après l'adoption de la 4<sup>ème</sup> directive fille avec l'objectif supplémentaire de permettre aux AASQA, en absence de calculs théoriques, de déterminer les incertitudes élargies associées aux concentrations mesurées pour le B[a]P et les autres HAP et ainsi de savoir où elles se positionnaient par rapport aux exigences de la directive. Ils ont eu lieu en collaboration avec le LNE (pour la préparation des étalons de référence certifiés, voir plus bas) en 2006 [19], 2008 [20] et 2010 (seul essai où la norme NF EN 15549 a imposé le choix des méthodes analytiques) [21]. A titre indicatif, le nombre de laboratoires ayant participé aux deux dernières campagnes de comparaisons interlaboratoires était de 13.

Un bilan du système d'assurance qualité français a été effectué en 2010 [31]. Le bilan des laboratoires ayant participé aux comparaisons organisées depuis 2001 pour les HAP est présenté au chapitre 10.8.2 de ce bilan.

L'incertitude élargie pour le B[a]P a également été calculée par le LCSQA selon la méthode GUM. Ainsi, pour une concentration en B[a]P de 1,36 ng/m<sup>3</sup> pour un prélèvement haut débit sur 24 heures, l'incertitude calculée était de 39,7 % pour des filtres réels. Les informations relatives au calcul de cette incertitude sont disponibles dans le guide pratique rédigé par le LCSQA en 2010 pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant (partie 7) [36].

En parallèle, le LNE a développé des étalons de référence certifiés pour les HAP. A cette fin, il a effectué en 2005 une première étude prospective sur la faisabilité de la mise en place d'étalons de référence certifiés pour les HAP et spécialement le B[a]P [22]. En 2008, le LNE a poursuivi ses travaux de recherche pour le développement d'un matériau de référence certifié (MRC) adapté à la problématique de la mesure des HAP dans l'air ambiant en se concentrant sur le challenge analytique que représente un tel développement [23, 35].

Pour ce qui concerne les étalons de référence certifiés, ils ont été préparés par le LNE et utilisés pour les comparaisons interlaboratoires de 2008 et 2010.

Actuellement le LNE poursuit son travail sur le développement des matériaux de référence certifiés (MRC) qui se présenteront sous la forme de particules dopées avec des HAP sur des filtres [37]. Ce type de MRC sera mis en œuvre lors de la comparaison interlaboratoire qui sera organisée en 2012.

Enfin, dans le cadre de ses activités au sein du groupe CEN TC 264 WG 21, l'INERIS a également participé à un essai de comparaison interlaboratoires avec différents laboratoires européens en 2002.

### **3.4 BILAN**

Tous les travaux que le LCSQA a réalisés en collaboration avec les AASQA depuis 1997 ont alimenté les discussions au niveau européen lesquelles se sont traduites par la publication de la directive 2004/107/CE ainsi que deux normes CEN actuellement en application pour la mesure réglementaire du B[a]P dans l'air ambiant et dans les dépôts.

Au niveau national, fort de son expérience métrologique et de son expertise à la fois technique, scientifique et réglementaire, le LCSQA/INERIS a rédigé, en se basant sur l'ensemble des travaux précédemment évoqués, un guide de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant à destination des AASQA. Il est à ce titre nécessaire de se référer à la dernière mise à jour de 2011 pour un tour d'horizon complet en ce qui concerne la stratégie métrologique à adopter pour le mesurage des HAP dans l'air ambiant [13].

#### **4. ETUDES PROSPECTIVES REALISEES PAR LE LCSQA**

Les travaux du LCSQA ont également été effectués dans l'optique d'anticiper l'évolution des textes réglementaires et/ou normatifs régissant le cadre de mesure des HAP (cas des dépôts de HAP, norme publiée en 2011) ou de faire face à un éventuel nouvel enjeu sanitaire (cas des dérivés des HAP).

##### **4.1 MESURE DES HAP DANS LES DEPOTS**

En 2004 [16], en anticipation de l'adoption de la 4<sup>ème</sup> directive fille qui prévoit dans son article 4 l'obligation de mesurer les HAP dans les dépôts, le LCSQA/INERIS a entrepris une étude de la faisabilité et de la pertinence d'une telle mesure. Devant le caractère nouveau et inhabituel de ce type de prélèvement, l'INERIS a réalisé en premier lieu une étude bibliographique : celle-ci a révélé une influence de la saison sur les concentrations mesurées dans les dépôts totaux (sec et humide) de HAP, les concentrations maximales étant observées en période hivernale. La littérature a par ailleurs indiqué que les concentrations en HAP seraient globalement plus importantes dans les dépôts humides que dans les dépôts secs et que la répartition entre les deux types de dépôts dépendrait des précipitations et de la température. Enfin, la bibliographie a révélé que les HAP présents en majorité dans les dépôts étaient les HAP légers.

Pour l'étude de la faisabilité, l'INERIS a réalisé en collaboration avec ORAMIP une courte campagne de prélèvement sur le site EMEP/MERA de Peyrusse Veille. En absence de méthode normalisée, la norme NF X 43-014 [24] relative à la détermination des retombées atmosphériques totale a été utilisée pour le prélèvement et la norme ISO 17993 [25] a été retenue pour l'analyse. La campagne a révélé une bonne répétabilité sur les 4 échantillons collectés et a confirmé la présence majoritaire des HAP légers.

Dans le premier rapport de recommandations du LCSQA publié en 2004 en absence de norme CEN les deux normes citées précédemment ont été proposées aux AASQA pour la réalisation de la mesure des HAP dans les dépôts.

Une campagne de prélèvement supplémentaire a été conduite sur le même site afin d'étudier l'influence de la durée de prélèvement et de la lumière sur la stabilité de l'échantillon collecté [9]. Les données obtenues étaient trop peu nombreuses pour conclure quant à la pertinence de l'utilisation de papier aluminium pour protéger l'échantillon déjà prélevé de la lumière et éviter ainsi des pertes par photolyse. En revanche en ce qui concerne la durée de prélèvement, les résultats ont indiqué que, contrairement à ce qui prévu par l'annexe IV de la directive, les prélèvements hebdomadaires et mensuels donnent des résultats très différents : moins de la moitié des HAP sont détectés par le prélèvement mensuel.

L'INERIS a donc souligné la nécessité d'utiliser pour des prélèvements mensuels des collecteurs plus appropriés et spécifiques à ce type de prélèvement (collecteurs munis d'un système de réfrigération pour éviter les pertes par vaporisation et protégés de la lumière).

Les résultats obtenus lors des deux précédentes campagnes ont été communiqués au groupe CEN WG 21 chargé de préparer la norme pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts.

Dès 2007 le LCSQA a arrêté ses travaux sur les dépôts car ils se sont poursuivis au sein du groupe CEN 21 [10]. Ainsi, un protocole a été rédigé en vue de réaliser les essais en laboratoire et sur le terrain nécessaires à la rédaction de la norme et une première campagne de comparaison interlaboratoires a eu lieu à l'échelle européenne. L'INERIS a participé aux essais pour la partie analytique et l'ORAMIP pour les essais sur le terrain. Pour les essais sur le terrain trois types de collecteurs avaient été choisis : les jauges cylindriques, les collecteurs de dépôt humide et les collecteurs Bergerhoff. Pour l'analyse, deux techniques d'extraction avaient été retenues : l'extraction liquide/liquide et l'extraction par disque hydrophile vinylbenzène (speedisk).

Entre 2008 et 2010, l'INERIS a continué à participer activement au groupe CEN WG 21 pour l'élaboration de la norme relative au prélèvement et à l'analyse des HAP dans les dépôts. La norme NF EN 15980. Qualité de l'air – Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et indéno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques, a ainsi été publiée en 2011 [32].

## 4.2 DERIVES NITRES ET OXYGENES DES HAP

Un rapport INERIS publié en 1997 [3] fait référence à une étude entreprise dans le cadre d'une thèse pour la caractérisation de la fraction organique des particules émises par les véhicules diesel. Elle a révélé que cette dernière était majoritairement constituée d'hydrocarbures aliphatique de type alcanes ainsi que de HAP et de HAP oxygénés et que la concentration en HAP oxygénés était 20 fois supérieure à celle des HAP.

Ainsi lors de la mise en place du programme pilote HAP, l'INERIS s'est interrogé sur la toxicité alors mal connue des dérivés polaires des HAP, Elle a donc publié en 2001 une étude bibliographique [7]. Celle-ci a révélé, malgré le peu de données disponibles, que les dérivés oxygénés ne présentaient généralement pas de potentiel mutagène fort. Au contraire, il a été indiqué que les groupements nitro augmenteraient les propriétés génotoxiques des HAP du fait de l'augmentation du caractère électrophile de la molécule (favorisation de la réactivité envers les groupes nucléophiles de l'ADN et susceptibilité accrue au phénomène de réduction et estérification).

En parallèle de ce travail bibliographique, l'INERIS a effectué une mise au point analytique permettant une analyse simultanée des HAP et des HAP oxygénés par HPLC. L'INERIS a finalement opté pour l'utilisation d'une détection fluorimétrique pour les HAP et une détection UV pour les HAP oxygénés. Les limites de quantification obtenues pour les HAP oxygénés étaient légèrement supérieures à celle des HAP (de l'ordre de 0,2 ng/m<sup>3</sup> pour un prélèvement de 24 h avec un DA-80 en 2001) mais satisfaisantes compte tenu des concentrations en air ambiant.

Cette mise au point analytique a permis la mesure simultanée des HAP et des HAP oxygénés à Montpellier en 2001 [7]. Celle-ci a révélé la présence de ces composés dans des prélèvements de fond urbain à des concentrations similaires à celles des HAP.

La quantification des HAP oxygénés a depuis été simultanément mise en œuvre lors des campagnes de mesure réalisées hors du programme pilote sur les zones d'intérêt afin de pouvoir également caractériser les niveaux de concentrations de ces composés selon la typologie des sites. Le rapport de 2005 pour la surveillance des HAP [26] résume les données collectées sur différents sites en 2001, 2002, 2003 et 2004 pour les HAP oxygénés. Il met en évidence la présence majoritaire de la fluorénone parmi les 4 HAP oxygénés et indique des concentrations variables selon le type de site considéré.

En 2011 le groupe CEN 21 a proposé la commission européenne la rédaction d'un rapport technique sur ces composés en vue d'une éventuelle réglementation de ces composés. L'INERIS participe activement à la rédaction de ce rapport fort de son expérience acquise lors des travaux de recherche (3 thèses soutenues sur le sujet) et des travaux réalisés dans le cadre du LCSQA en collaboration avec les AASQA. Ce rapport technique sera discuté lors de la prochaine réunion CEN en juin 2012.

## **5. CARACTERISATION DES CONCENTRATIONS AMBIANTES EN HAP SUR LE TERRITOIRE FRANÇAIS**

Entre octobre 2001 et décembre 2003, neuf AASQA ont participé avec 7 laboratoires associés au programme pilote national de surveillance des HAP dans l'air ambiant. Le programme pilote a ainsi permis de connaître les niveaux de concentration des HAP dans différents sites en France sur une période de deux ans. En parallèle du programme pilote, l'INERIS a assuré la surveillance de zones non couvertes par ce programme pilote par le biais de campagnes de courte durée (généralement 7 jours), afin de caractériser les zones susceptibles de présenter des niveaux de concentration élevés (« hot spots ») ou au contraire faibles (zones de fond) en HAP et ainsi de mieux identifier les concentrations ambiantes auxquelles les populations sont soumises.

## 5.1 RESEAU DE SURVEILLANCE NATIONALE : PROGRAMME PILOTE

En 2004, l'INERIS a publié un bilan des actions entreprises dans le cadre du programme pilote HAP [27] et a ainsi pu fournir une première indication sur les niveaux de concentration en air ambiant des HAP en France sur les différents types de sites instrumentés. A titre indicatif, la liste des sites (AASQA, typologie) ainsi que les moyennes annuelles associées pour le B[a]P et les HAP totaux (fraction gazeuse et particulaire) sont reportées ci-dessous dans le **Tableau 2**.

AASQA	Type de site	Moyenne 2002		Moyenne 2003		Moyenne totale	
		B[a]P	HAP <sub>totaux</sub>	B[a]P	HAP <sub>totaux</sub>	B[a]P	HAP <sub>totaux</sub>
AIRMARAIX	Urbain	0,29	15,86	0,21	13,59	0,31	16,60
AIRFOBEP	Urbain, indus	0,27	11,78	0,31	13,61	0,31	13,34
AIRCOM	Trafic	0,51	30,76	0,25	16,14	0,43	24,44
ASCOPARG	Trafic	0,77	29,69	1,27	36,54	<b>1,10</b>	34,60
COPARLY	Trafic	0,85	47,85	1,07	57,60	0,99	54,35
ATMO POITOU-CHARENTES	Urbain	0,60	13,53	0,51	14,19	0,55	14,82
AIRNORMAND (G)	Industriel	0,14	9,12			0,17	9,94
AIRNORMAND (NDG)	Industriel			0,17	8,28	0,17	8,28
AREMA LM (M)	Urbain	1,03	24,99	0,88	30,21	0,94	27,81
AREMA LM (P)	Trafic	0,63	25,14	0,62	28,38	0,63	26,75
AIRPARIF (A)	Trafic	0,60	43,52	0,59	37,15	0,60	40,18
AIRPARIF (G)	Urbain, indus	0,34	22,06	0,49	17,36	0,41	19,59
AIRPARIF (LH)	Urbain	0,16	15,95	0,27	14,18	0,22	15,01
AIR PARIF (V)	urbain	0,16	12,96	0,27	12,14	0,26	12,21

Tableau 2 : Moyennes annuelles en ng/m<sup>3</sup> pour le B[a]P et les HAP totaux mesurées pendant le programme pilote HAP, « (X) » désigne le site instrumenté [27]

Ce bilan a permis de mettre en avant :

- une grande variabilité saisonnière des concentrations mesurées pour les HAP, avec des rapports hiver/été pour le B[a]P maximums sur les sites urbains (de l'ordre de 20) ;
- une variation des concentrations mesurées en B[a]P et en HAP<sub>totaux</sub> selon la typologie de sites : les plus fortes concentrations sont dans l'ensemble observées pour les sites trafics suivis des sites urbains, et les plus faibles concentrations sont obtenues pour les sites industriels ;
- une excellente corrélation entre le B[a]P et les HAP totaux sur la presque totalité des sites alors qu'il représente moins de 5 % de la totalité des HAP étudiés ;
- une contribution du B[a]P au mélange des HAP calculé comme préconisé par la directive qui se situe la plupart du temps entre 15 et 20 %, avec une moyenne annuelle pour la France, tous sites confondus, de 17 % ;

- une répartition exclusive du B[a]P et des HAP de la directive en phase particulière, et par conséquent confirmation du prélèvement exclusif de la phase particulière afin de répondre aux exigences de celle-ci.

En outre, le programme pilote HAP a permis aux AASQA participantes de savoir où elles se situaient par rapport aux seuils d'évaluation prévus par la 4<sup>ème</sup> directive fille pour le B(a)P et ainsi de rapidement pouvoir mettre en œuvre les techniques de surveillance appropriées.

Pour rappel, la directive européenne imposait aux pays membres de mettre en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de celle-ci avant le 15 Février 2007. Ainsi, les données relatives aux concentrations des HAP dans l'air ambiant devaient être disponibles sur l'ensemble du territoire français et pour une période de mesure s'étendant au minimum sur 3 ans.

En 2011, le LCSQA/INERIS a fait un premier bilan national des concentrations de HAP mesurées par les AASQA en application de la IV<sup>ème</sup> directive fille (2004/107/CE). La collecte et le traitement statistique d'un ensemble très important de données relatif aux concentrations de ces polluants ont été réalisés à l'échelle nationale. Ils ont permis d'établir des cartographies nationales des niveaux de concentrations en B[a]P et de la contribution du B[a]P au mélange des 7 HAP de la directive 2004/107/CE (ratio B[a]P /  $\Sigma_7$  HAP). Une analyse des tendances d'évolution sur le long terme a été également réalisée pour les sites de mesures disposant de séries temporelles suffisamment longues (> 5 ans) [33].

## 5.2 SURVEILLANCE DES SITES D'INTERET : « HOT SPOTS » ET ZONES DE FOND

Entre 2002 et 2004, plusieurs campagnes de prélèvement effectuées en collaboration avec les AASQA ont visé à couvrir des zones non couvertes par le programme pilote HAP et à mesurer la pollution atmosphérique à proximité de sources ponctuelles (en réponse à l'annexe III de la 4<sup>ème</sup> directive fille).

L'INERIS a fait part en 2005 de son retour d'expérience en ce qui concerne l'approche méthodologique à adopter pour la surveillance des sources émettrices des HAP [9]. Un récapitulatif des campagnes précédemment entreprises est reporté dans le **Tableau 3**.

Date	Typologie du site	Problématique	AASQA
05/04/02–12/04/02	Sub urbain	Fonderie aluminium	LIG'AIR
25/06/02–02/07/02	Trafic	Trafic + topographie	AIR APS
19/09/02–26/09/02	Fond rural	Fond rural	ORAMIP
22/10/02–29/10/02	Fond rural	Usine carbonisation de bois	ATMO Auvergne
24/09/03–01/10/03	Sub-urbain	Fonderie de fonte	ATMO Champagne Ardenne
11/06/04–18/06/04	Rural	Chaufferie au bois	ASPA
18/11/04–25/11/04	Rural	Chauffage domestique au bois	ASCOPARG

*Tableau 3 : Récapitulatif des campagnes de prélèvement effectuées sur des sites non couverts par le programme pilote HAP*

Le choix des sites d'étude a été fait en fonction d'une part, des émetteurs reconnus des HAP, et d'autre part, des émetteurs situés à proximité des habitations et donc de la population pouvant être exposée aux émissions. Afin de choisir les emplacements les plus appropriés, l'INERIS a travaillé en étroite collaboration avec les AASQA concernées en étudiant les directions des vents dominants, les populations potentiellement exposées ainsi que les études préalables faites au sein des AASQA en ce qui concerne le ou les émetteurs.

Le retour d'expérience fait par l'INERIS a souligné la non pertinence du choix de campagnes de courte durée pour l'étude des sources émettrice dans les cas complexes (exemple des émetteurs situés à proximité des zones urbaines). Pendant une courte période, il est en effet possible que les conditions météorologiques et les vents soient défavorables à l'étude de l'influence d'un hot spot sur les concentrations mesurées à la périphérie (pas d'effet panache) en zone urbaine ou périurbaine et que par conséquent la pollution soit plus représentative d'une pollution automobile que d'une source émettrice ciblée.

L'INERIS a donc affirmé la nécessité de déterminer les paramètres les plus importants à prendre en compte pour la surveillance de sources ponctuelles ainsi que de procéder à une meilleure identification des sources émettrices, et ceci en tenant notamment compte de la présence éventuelle d'autres émetteurs ponctuels ou diffus (véhicules, chauffage domestique au bois), de la période de l'année, des données relatives à de précédentes mesures à l'émission sur site et des contacts existants entre la DREAL et l'industriel.

Ainsi, dans un premier temps, l'INERIS s'est référé aux inventaires nationaux d'émission faits par le CITEPA pour la France et par AEA Technology pour l'Europe afin d'identifier les sources industrielles principales émettrices des HAP. Les sources industrielles retenues sont celles mettant en œuvre des procédés de combustion dégradés et travaillant ou produisant du carbone.

Les paramètres les plus importants à prendre en compte et le choix d'une méthodologie adaptée pour la surveillance des sources émettrices ponctuelles ont depuis été discutés au sein du GT polluants visés par la 4<sup>ème</sup> directive fille et les AASQA ont pris le relai pour la mesure ponctuelle des zones situées en dehors du réseau de surveillance.

Ainsi, pour la surveillance des sources ponctuelles fixes, le guide des recommandations concernant la stratégie de mesure (évaluation préliminaire et surveillance) des métaux lourds (As, Cd, Ni, Pb) et HAP (BaP principalement) dans l'air ambiant, établies sur la base des travaux du GT national « Polluants de la 4<sup>ème</sup> directive fille et plomb » adressé aux AASQA en 2008 préconisait :

*« La surveillance dans l'environnement d'installations émettrices fixes, peu aisée à réaliser (cf. programme pilote) et peu précise dans le texte de la directive (annexe III – cf. extrait ci dessous), sera élaborée au cas par cas sur la base du résultat des évaluations préliminaires et en concertation avec le GT et les DRIRE (Inspections des Installations Classées). Dans ce contexte, il importera que les AASQA informent les DRIRE des dépassements d'UAT observés lors des évaluations préliminaires (principalement à proximité d'installations fixes) ».*

*Pour mémoire : extrait de l'annexe III -§ IV « Critères à retenir pour déterminer le nombre de points de prélèvement pour les mesures fixes des concentrations de benzo(a)pyrène dans l'air ambiant » de la directive 2004/107/CE :*

*« Pour mesurer la pollution atmosphérique à proximité des sources ponctuelles, le nombre de points de prélèvement pour les mesures fixes devrait être calculé en tenant compte des densités d'émissions, des schémas probables de répartition de la pollution de l'air ambiant et de l'exposition potentielle de la population. Les points de prélèvement devraient être situés de telle manière que l'on puisse contrôler l'application des MTD, telles que définies à l'article 2, paragraphe 11, de la directive 96/61/CE. »*

## **6. TRAVAUX COLLABORATIFS EUROPEENS ET GT NATIONAUX**

Une stratégie efficace de surveillance des HAP au niveau national ne peut être établie qu'en tenant compte de ce qui se fait au niveau européen, en étant impliqué dans l'élaboration des textes régissant la surveillance de ces composés et en participant activement aux groupes de travail nationaux. En parallèle de ses travaux de recherche, l'INERIS a donc continuellement participé au groupe CEN TC 264 WG 21 créé en 2002 ainsi qu'au GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb » piloté par l'ADEME entre 2005 et 2009, transformé en CS « benzène, HAP, métaux lourds » depuis 2009 et piloté par le LCSQA.

### **6.1 PARTICIPATION AUX TRAVAUX EUROPEENS**

En 1999 l'INERIS a participé au « workshop » européen organisé par le ERLAP à ISPRA en Italie. Celui-ci portait sur l'état de l'art de la mesure des HAP dans l'air ambiant et a réuni l'ensemble des experts européens. Il a mis en évidence une grande disparité entre les états membres tant sur le plan de la stratégie (diversité dans le choix et le nombre de composés à surveiller, fréquence de prélèvement), que sur le plan des pratiques de surveillance (différentes méthodes de prélèvement et d'analyse). A l'issue de ce workshop, et devant l'urgence et la nécessité d'entamer une harmonisation des pratiques de mesurage, un groupe de travail européen a été constitué : « Air Quality Management Steering Group ». L'INERIS y représentait la France. Un compte rendu du workshop et des stratégies mises en œuvre pour le mesurage des HAP par les états membres est disponible dans le rapport LCSQA de 1999 [5].

Le principal objectif de ce groupe de travail était de rédiger un « position paper » (document faisant un état de l'art des polluants que l'on souhaite réglementer) afin que la commission européenne puisse faire des propositions de valeurs limites pour les HAP. Le « position paper » a été rédigé dans une optique purement sanitaire et a été soumis à la commission européenne en Juillet 2001. Dans celui-ci, le B[a]P a été choisi comme traceur du mélange des HAP étudiés et une valeur cible pour celui-ci a été proposée à partir de la valeur d'excès de risque unitaire indiquée par l'OMS : 1 ng/m<sup>3</sup> en moyenne annuelle sur la fraction PM<sub>10</sub> avec 0,1 ng/m<sup>3</sup> comme objectif qualité. Dans ce document il était également recommandé d'effectuer des prélèvements de 24 h tous les 6 jours, à jours tournant, de façon à avoir une moyenne annuelle la plus représentative.

Ce document a servi de base pour la rédaction de la IV<sup>ème</sup> directive fille. Le rapport LCSQA de 2001 [7] synthétise les conclusions et recommandations indiquées dans le « position paper ».

A la suite de la rédaction du « position paper », le groupe CEN TC 264 WG 21, « Measurement method for B[a]P in Ambient Air », a été créé en 2002 afin de proposer une méthode de prélèvement et d'analyse pour le B[a]P en vue de répondre aux exigences de la future directive fille Européenne relative à l'As, le Cd, le Hg, le Ni, et les HAP. La représentation française au sein du groupe CEN était assurée par le LCSQA/INERIS.

Afin de comparer les différentes méthodes et solvants utilisés pour l'extraction des HAP par les pays membres, une première campagne européenne de comparaison interlaboratoires a eu lieu en 2002 [15]. Les travaux de normalisation du groupe CEN se sont ensuite échelonnés entre 2002 et 2008, avec une certaine prise de retard pour la rédaction de la norme causée par la demande de la commission européenne en 2003 de la prise en compte de la réactivité du B[a]P avec l'ozone. Pour rappel, le projet de norme pour le mesurage du B[a]P dans l'air ambiant avait été soumis une première fois à l'enquête CEN fin 2006 et a constamment évolué jusqu'à son adoption définitive en juillet 2008.

Enfin, en ce qui concerne le mesurage des HAP dans les dépôts, le LCSQA/INERIS a continuellement contribué, au sein du groupe CEN WG 21 à l'élaboration de la norme pour le prélèvement et l'analyse de ces derniers ainsi qu'aux campagnes de comparaison interlaboratoires et de terrain.

## 6.2 GT ET CS NATIONAUX

Au niveau français, le LCSQA a également effectué des travaux en appui au Ministère et à l'ADEME dans le cadre de sa participation au GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb ». Ce groupe de travail piloté par l'ADEME depuis 2005 avait pour mission initiale de rédiger un guide proposant une stratégie de surveillance commune pour les HAP et les métaux (As, Cd, Hg, Ni, Pb).

En 2007 [10], les travaux du GT ont notamment porté sur :

- le compte rendu des décisions prises au sein du CEN relatives au devenir des denuders ;
- la fréquence de prélèvement ;
- la recherche des sites industriels les plus émetteurs ;

- le traitement des blancs et des limites de quantifications ;
- la présentation des études en cours à l'INERIS sur la contribution de la source chauffage au bois.

De plus, au cours de cette même année, un séminaire de présentation a été organisé par le LCSQA pour présenter aux AASQA les travaux du GT.

Le rapport final de recommandations concernant la stratégie de mesure pour la surveillance commune des HAP et des métaux lourds a été présenté au GT national « Mise en œuvre des directives et stratégies de surveillance réglementaire » ainsi qu'au Comité de Programmation Technique du LCSQA au début de l'année 2008.

Comme déjà dit précédemment depuis 2009 le GT a été transformé en CS « benzène, HAP, métaux lourds » et est désormais piloté par le LCSQA.

## **7. IDENTIFICATION DES SOURCES EMETTRICES DES HAP : CAS DE LA SOURCE « CHAUFFAGE DOMESTIQUE AU BOIS »**

La première campagne de prélèvement visant le chauffage domestique au bois a été entreprise dans le cadre de la surveillance ponctuelle des zones non couvertes par le programme pilote. Elle s'est déroulée pendant l'hiver 2004-2005 sur le site de Méaudre (village de l'Isère retenu pour sa forte utilisation du chauffage au bois) en collaboration avec ASCOPARG.

Cette étude a révélé une augmentation significative des concentrations en HAP en fonction de la diminution de la température, augmentation qui a été attribuée à la contribution de la source « chauffage au bois ». Une bonne corrélation entre le chrysène, HAP traceur de la combustion du bois, et la température avait même pu être observée. Par ailleurs, l'étude a également mis en évidence une influence véhiculaire diesel marquée ainsi que des concentrations en HAP davantage représentatives d'un site urbain que d'un site rural, avec des concentrations en B[a]P supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> [26].

Afin de mieux discerner la contribution du chauffage au bois, il a été décidé qu'il serait judicieux d'entreprendre des campagnes plus longues, sur différentes saisons, et de coupler les concentrations en HAP avec d'autres composés tels que les particules, traceurs spécifiques...

A la demande du Ministère, l'INERIS a entrepris durant l'hiver 2006/2007, en collaboration avec les ASQAA, une étude exploratoire dans 4 grandes agglomérations françaises (Lille, Lyon, Strasbourg et Paris). Elle avait pour but de vérifier la validité du suivi d'un traceur spécifique de la source « combustion du bois », capable de donner des informations sur la contribution de cette source aux concentrations ambiantes d'autres polluants plus classiques (HAP, particules).

Pour ce faire, cette étude s'appuyait initialement sur la comparaison des concentrations en traceurs de la combustion du bois (lévoglucosan, métoxyphénols, carbone élémentaire EC et carbone organique OC) et de celles mesurées pour les polluants avérés et réglementés (HAP, PM<sub>10</sub> ...). Celle-ci a mis en évidence plusieurs informations intéressantes [10] :

- le lévoglucosan est le composé traceur majoritaire ;

- les métoxyphénols sont difficiles à quantifier du fait de leur grande réactivité ;
- les concentrations en lévoglucosan sont les plus importantes en hiver ;
- une bonne corrélation a été obtenue entre les HAP particuliers et le lévoglucosan sur le site parisien où ces deux composés ont été mesurés en parallèle.

A la suite de cette étude préliminaire, il s'est avéré que la surveillance de certains traceurs de la combustion du bois en complément des mesures HAP pourrait fournir des informations intéressantes sur la contribution du chauffage au bois à la qualité de l'air extérieur ainsi que sur la politique de réduction des émissions associées récemment mise en place.

Cette étude a depuis lors été pérennisée selon une nouvelle méthodologie de travail dans le cadre des travaux du LCSQA (cf, Annexe 5 du rapport LCSQA 2007 [34]) pour le site de Fresnes à Grenoble afin de réaliser en parallèle le suivi annuel des concentrations en traceur de la combustion du bois et des HAP. Le site de Fresnes a été retenu du fait qu'il a présenté lors de l'étude exploratoire les plus fortes concentrations en HAP, en lévoglucosan, ainsi qu'en EC/OC comparativement aux 3 autres agglomérations.

Une courte campagne complémentaire a été également réalisée à Toulouse pendant l'été 2008 où HAP et déshydrimonosaccharides ont été mesurés en parallèle. Néanmoins les concentrations en HAP et en traceurs étant particulièrement faibles, les données obtenues demeurent peu exploitables.

L'ensemble des informations recueillies pour le site de Fresnes depuis 2008 et relatives à l'évaluation de la contribution du chauffage au bois aux émissions urbaines de HAP fera l'objet d'un rapport qui sera publié dans le courant de l'année 2012.

## **8. CONCLUSION**

Les travaux entrepris par le LCSQA lors de la précédente décennie pour la thématique HAP se sont déroulées en deux temps :

- Travaux d'anticipation afin d'accompagner et d'assister les AASQA dans la mise en place et la pérennisation d'une stratégie de surveillance nationale des HAP suite à la publication des textes réglementaires et normatifs ;
- Travaux de veille et d'appui en complément de la surveillance réglementaire afin de tenir compte de l'évolution des exigences réglementaires et de nouveaux sujets.

La présente synthèse met en évidence une grande continuité et logique dans le choix des axes stratégiques adoptés par le LCSQA pour la surveillance des HAP. De plus, elle souligne la collaboration fructueuse établie entre le LCSQA et les AASQA, qui ont chacun su tirer profit du partage de leur expertise technique et scientifique pour anticiper les évolutions réglementaires et mieux appréhender les enjeux des problématiques émergentes.

Elle met également en exergue le fait que le LCSQA, du fait de sa position d'interlocuteur privilégié, constitue une plateforme d'échange stratégique entre les différents acteurs nationaux (Ministère, ADEME, AASQA, GT, CS) et européens (CEN). Dans l'optique de développer une méthodologie toujours plus performante en matière de surveillance des HAP, il est nécessaire de poursuivre la participation au groupe CEN ainsi qu'à la Commission de Suivi « benzène, HAP, métaux lourds » et d'intensifier le processus de communication entre les différents organes d'étude.

Ainsi dans les années à venir les travaux du LCSQA sur les HAP vont se poursuivre et porteront entre autres sur :

- L'accompagnement des AASQA dans la mise en place de la surveillance réglementaire des HAP dans l'air ambiant et dans les dépôts ;
- L'organisation des comparaisons interlaboratoires pour les laboratoires prestataires des AASQA ;
- La réalisation des travaux métrologiques afin de améliorer la surveillance et de mettre à jour les guides de recommandations nationaux ;
- L'exploitation des résultats de mesure au niveau national ;
- L'étude de la contribution des différentes sources que niveau des HAP mesurés ;
- L'étude des dérivés des HAP nitrés et oxygénés ;
- La participation aux travaux européens de normalisation.

## **REFERENCES**

### **Textes réglementaires**

- [1] Directive 96/62/CE du Conseil du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant, *Journal officiel n° L 296*. 1996, p 55-63.
- [2] Directive 2004/107/CE du Parlement Européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant, *Journal officiel n°L 23*, 2005. p 3-16.
- [11] AFNOR, Norme NF EN 15549 « Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrene dans l'air ambiant ». 2008, 49 p.
- [12] AFNOR, NF EN 12341 « Qualité de l'air – Détermination de la fraction MP 10 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 ». 1999, 23 p.
- [24] AFNOR, NF X43-014 « Qualité de l'air – Air ambiant – Détermination des retombées atmosphériques totales ». 2003, 32 p.

- [25] AFNOR, 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 », 2002, 21 p.
- [32] AFNOR, NF EN 15980 « Qualité de l'air – Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et indéno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques (Air Quality – Determination of the deposition of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and indéno[1,2,3-cd]pyrene) », 2011, 44 p.

### Rapports

- [3] LCSQA, INERIS. Tatry V. « Hydrocarbures aromatiques polycyclique (HAP) ». **1997**, 32 p.
- [4] LCSQA, INERIS. Tatry V. « Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ». **1998**, 34 p.
- [5] LCSQA, INERIS. Tatry V., et al. « Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant : HAP ». **1999**, 36 p.
- [6] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP) ». **2000**, 50 p.
- [7] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». **2001**, 55p.
- [8] LCSQA, INERIS. Blanchard O. « Comparaisons métrologiques entre préleveurs portatifs et préleveurs classiques ». **2002**, 26 p.
- [9] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Etudes en vue de la surveillance des HAP », Rapport 2/2, **2005**. 41 p.
- [10] INERIS DRC-07-82361-14586A. Leoz-Garziandia E. « Étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises ». **2007**, 37 p.
- [13] LCSQA, INERIS. Albinet A. « Rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique (HAP) dans l'air ambiant ». **2011**, 49 p.
- [14] LCSQA, INERIS. Tatry V., Leotz E. « Etude de la composition chimique des particules diesel en fonction de leur taille ». **1997**, 50 p.
- [15] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». **2002**, 44 p.
- [16] LCSQA, INERIS. Bocquet N. « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », Rapport 2/4. **2004**, 45 p.
- [17] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». Rapport 2. **2003**, 25 p.
- [18] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », Rapport ¼. **2004**. 42 p.

- [19] LCSQA, INERIS–LNE. Leoz-Garziandia E., Lalere B. « Essai d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». **2006**, 55 p.
- [20] LCSQA, INERIS–LNE. Leoz-Garziandia E., Lalere B. « Essai de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». **2009**, 80 p.
- [21] LCSQA, INERIS–LNE. Leoz-Garziandia E., Lalere B. « Essai de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». **2010**, 55 p.
- [22] LCSQA, LNE. Chmieliewski C. et al., « Etude prospective sur le développement d'étalons de référence pour les HAP ». **2005**, 18 p.
- [23] LCSQA, LNE. Peignaux M. et al., « Développement de matériaux de référence pour les HAP ». **2009**, 16 p.
- [26] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E., « Caractérisation des zones non couvertes par le programme pilote HAP : campagne hivernale en Isère ». Rapport 1/2. **2005**, 24 p.
- [27] LCSQA, INERIS. Leoz E., « Bilan du Programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». Rapport 4/4. **2004**, 29p.
- [28] LCSQA, INERIS. Leoz E. Evaluation de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la détermination de la concentration en benzo[a]pyrène dans l'air ambiant : Bilan. **2010**, 82 p.
- [29] LCSQA, INERIS. Verlhac S. Note de synthèse : Stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d'appareils réfrigérés et non réfrigérés. **2010**, 5p.
- [30] LCSQA, INERIS. Leoz E. Note de synthèse : Comparaison de systèmes de piégeage de l'ozone du type « dénuder » pour la mesure des HAP dans l'air ambiant. **2012**, 14p.
- [31] LCSQA, LNE-INERIS-EMD. Macé T., Mathé F. et Leoz E. Surveillance de la qualité de l'air : Description du système français d'assurance qualité, **2010**, 88p.
- [33] LCSQA, INERIS. Albinet A., Beauchamp M., Harel G., Malherbe L. Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme, **2011**, 49 p.
- [34] LCSQA, INERIS. Leoz-Garziandia E. « Surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ». **2007**, 31 p.
- [35] LCSQA, LNE. Peignaux M. et al., « Développement de matériaux de référence pour les HAP », **2010**, 18 p.
- [36] LCSQA, LNE-INERIS-EMD. Macé T. et al. Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA. Estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM<sub>10</sub>. **2009**, 43 p.
- [37] LCSQA, LNE. Robcis C. et al., « Développement de matériaux de référence pour les HAP ». **2011**, 10 p.

## **LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES**

**AASQA** : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

**ADEME** : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

**ADN** : Acide Désoxyribonucléique

**AFNOR** : Association Française de Normalisation

**AIR APS** : Observatoire pour la qualité de l'air de l'Ain et des Pays de Savoie

**AIR COM** : Association pour l'Etude, la surveillance et la prévention de la pollution atmosphérique sur le département du Calvados

**AIR LR** : Association pour la surveillance de la qualité de l'air en région Languedoc-Roussillon

**AIR NORMAND** : Observatoire de la qualité de l'air en Normandie

**AIRFOBEP** : Association pour la surveillance de la qualité de l'air de la région de l'Etang de Berre et de l'ouest des Bouches du Rhône

**AIRMARAIX** : Association pour la gestion du réseau automatique de surveillance de la pollution atmosphérique dans l'est des Bouches du Rhône

**AIRPARIF** : Surveillance de la qualité de l'air en Ile de France

**AREMA LM** : Association pour la mise en œuvre du réseau d'étude, de mesure et d'alerte pour la prévention de la pollution atmosphérique dans la zone de Lille métropole

**ASCOPARG** : Association pour le contrôle et la prévention de l'air dans la région Grenobloise

**ASE** : Accelerated solvent extraction (extraction accélérée par solvant)

**ASPA** : Association au service de la qualité de l'air en Alsace

**ATMO Poitou-Charentes** : Association Régionale pour la mesure de la qualité de l'air en Poitou-Charentes

**B(a)P** : Benzo(a)pyrène

**CITEPA** : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

**COPARLY** : Comité pour le contrôle de la pollution atmosphérique dans le Rhône

**DREAL** : Directions régionales de l'environnement, de l'aménagement et du logement

**EC** : Elementary carbon (carbone élémentaire)

**ERLAP** : European reference laboratory for air pollution (laboratoire européen de référence pour la pollution de l'air)

**GC/MS** : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

**HAP** : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

**HPLC** : Chromatographie en phase liquide à haute performance

**HVS** : High volume sampler (préleveur grand volume)  
**IARC** : Centre International de Recherche sur le Cancer  
**INERIS** : Institut national de l'environnement industriel et des risques  
**LCE** : Laboratoire de chimie et environnement de l'université de Provence  
**LCME** : Laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université de Savoie  
**LHVP** : Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris  
**LIG' AIR** : Surveillance de la qualité de l'air en région centre  
**LNE** : Laboratoire national de métrologie et d'essais  
**LVS** : Low volume sampler (préleveur bas volume)  
**MRC** : Matériau de référence certifié  
**NIST** : National institute of standards and technology  
**OC** : Organic carbon (carbone organique)  
**OMS** : Organisation mondiale de la santé  
**ORAMIP** : Observatoire agréé pour surveiller la qualité de l'air en région Midi-Pyrénées  
**PM<sub>10</sub>** : matière particulaire de taille inférieure à 10 µm  
**UV** : Ultra Violet