

## NOTE DU LCSQA - Surveillance des HAP

### Etude de la stabilité des échantillons de filtres HAP lors de leur stockage dans le système de prélèvement.

#### A. ALBINET (LCSQA/INERIS)

#### RESUME

L'objectif de cette étude était d'évaluer la stabilité des échantillons particuliers de HAP (filtres) lors de leur stockage dans le système de prélèvement et de compléter ainsi l'étude effectuée en 2010. Dans ce cadre, quatre préleveurs haut débit DA-80 ont été mis en œuvre en parallèle sur le site urbain de Lyon 8<sup>ème</sup> (Air Rhône-Alpes) lors de l'été 2012 : un système de prélèvement de référence pour lequel le ramassage du filtre avait lieu à la fin de la période d'échantillonnage, un préleveur équipé d'un système de réfrigération des échantillons collectés, un système mis en œuvre dans une remorque climatisée et un système non réfrigéré. Quatre périodes de stockage des échantillons ont été évaluées allant de 5 à 20 jours consécutifs avec un suivi de la température interne des préleveurs au niveau du stockage des filtres.

Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de montrer qu'aucune contamination significative des échantillons n'a été observée pour les blancs de terrain sur de telles périodes de stockage des filtres. Malgré des difficultés techniques rencontrées au cours de cette étude (notamment liées au système de réfrigération du préleveur DA-80 réfrigéré), les résultats ont permis de montrer la stabilité des échantillons de filtres HAP pour une période de 7 jours consécutifs. Ces résultats semblent raisonnablement extrapolables au cas d'un préleveur disposé dans un local climatisé. A partir de 13 jours, les pertes en HAP dans le cas d'un préleveur DA-80 non réfrigéré deviennent conséquentes et peuvent être de l'ordre de 70 % pour le B[a]P et le B[a]A.

Compte tenu des résultats obtenus lors de cette étude, le LCSQA recommande donc aux AASQA une période de stockage maximale de 7 jours consécutifs des échantillons collectés au sein des préleveurs réfrigérés ou mis en œuvre en station climatisée. Un suivi continu de la température interne du préleveur au niveau du stockage des échantillons, afin de s'assurer du bon fonctionnement du système de réfrigération des échantillons ou de climatisation de l'enceinte accueillant le préleveur, est toutefois indispensable. Enfin, dans le cas présent, les blancs de terrain doivent subir la même procédure que les échantillons et devront donc être stockés dans le préleveur pour la même durée que les filtres collectés afin de s'assurer qu'aucune contamination n'ait eu lieu.

## CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés émis en phase gazeuse et particulaire par les combustions dans l'atmosphère et sont largement étudiés et surveillés en raison de leur caractère cancérigène et/ou mutagène avéré (IARC, 2010). En Europe et en France leur surveillance dans l'air ambiant (7 HAP sont concernés) est rendue obligatoire par la directive européenne 2004/104/CE. A ce titre, une valeur cible de  $1 \text{ ng.m}^{-3}$  en concentration moyenne annuelle sur les  $\text{PM}_{10}$  a été définie pour le benzo[a]pyrène (B[a]P) (European Official Journal, 2005).

En Europe et en France, la mesure des concentrations atmosphériques en B[a]P doit être réalisée selon la norme NF EN 15549 (European Committee for Standardization (CEN), 2008). En France, un guide méthodologique pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant et dans les dépôts a été rédigé par le laboratoire central de la surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) et dernièrement mis à jour en 2011 (Albinet, 2011) afin d'accompagner les associations agréées de la surveillance de la qualité de l'air (AASQA) pour la mise en de cette norme.

La mesure des concentrations particulières des HAP est réalisée par la collecte des particules  $\text{PM}_{10}$  de l'air ambiant par filtration à haut débit ( $\geq 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) ou bas débit ( $\leq 9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) sur une période de 24 h puis extraction des HAP par solvant dans les 2 mois suivant la collecte des échantillons (filtres) et analyse par GC/MS ou HPLC/Fluorescence. La norme 15549 relative à la mesure du B[a]P sur les  $\text{PM}_{10}$  dans l'air ambiant, indique que les filtres « doivent être stockés à l'abri de la lumière, dans un récipient fermé à une température inférieure à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  » (section 9.4). Ainsi, des tests menés en laboratoire et qui ont permis d'établir cette norme ont démontré qu'aucune perte significative n'était observée pour le B[a]P dans ces conditions de stockage des échantillons.

Afin de faciliter la mise en œuvre sur le terrain de la mesure des HAP, les AASQA et la Commission de Suivi (CS) « Benzène - HAP - Métaux » étaient alors désireuses de savoir s'il était possible de stocker directement au sein du préleveur, sur une période donnée et à une température régulée inférieure à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , les échantillons collectés et ceci sans perte significative de HAP.

Ainsi, l'objectif de travaux menés par le LCSQA en 2012 sur cette thématique était d'évaluer la stabilité des échantillons particuliers de HAP (filtres) lors de leur stockage dans le système de prélèvement. Cette étude vient compléter l'étude réalisée en 2010 pour une période de stockage de 24 et 48 h (Verlhac and Leoz-Garziandia, 2010). Dans cette nouvelle étude, l'évaluation de la stabilité des échantillons a été conduite sur une période maximale de stockage de 3 semaines dans des préleveurs haut débit couramment utilisés par les AASQA et pour des configurations courantes différentes (préleveur en station climatisée, préleveur en extérieur équipé d'un système de stockage des échantillons réfrigéré ou non).

## METHODOLOGIE

L'étude de terrain a été réalisée dans le Rhône (69) sur le site urbain de Lyon 8<sup>ème</sup> de l'AASQA Air Rhône-Alpes du 27/06 au 14/07/2012.

Quatre préleveurs haut débit Digital DA-80 ( $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) équipés de tête de prélèvement  $\text{PM}_{10}$  ont été mis en œuvre en parallèle (Figures 1a et b) :

- un préleveur non réfrigéré mis en œuvre dans une remorque climatisée à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (DA-80 Remorque, préleveur fonctionnant porte fermée) ;
- un préleveur mis en œuvre en extérieur équipé d'un système de réfrigération par effet Peltier au niveau du stockage des échantillons (DA-80 Réfrigéré, température de consigne de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ;
- un préleveur classique non réfrigéré en extérieur (DA-80 Non réfrigéré) ;

- un préleveur non réfrigéré en extérieur qui a servi de référence car les échantillons étaient ramassés et mis directement au congélateur à la fin du prélèvement (DA-80 Référence).

Le prélèvement de la phase particulaire (filtre quartz, Pallfex Tissuquartz, préalablement calcinés à 500°C pendant 2 h) a été réalisé. Le pas de temps de prélèvement était de 24 h avec un ramassage d'échantillons collectés réalisé immédiatement après la fin du cycle d'échantillonnage pour le préleveur de référence et réalisé à 5, 10, 13 et 20 jours pour les autres préleveurs. Un blanc de terrain a été réalisé pour chaque période de stockage des filtres et pour chaque préleveur (n = 4 pour chaque préleveur). Les échantillons collectés étaient ensuite enveloppés dans du papier d'aluminium (pliés face contre face exposée) et placés dans des sachets hermétiques puis stockés au froid à -18°C jusqu'à leur analyse. Au cours de la campagne de prélèvements, la température extérieure était mesurée au moyen d'une station météorologique (mât de 10 m, TLC, intervalle de mesure = 5 min) et le suivi de la température au niveau du stockage des filtres a été réalisé (sonde EBRO 1601, intervalle de mesure = 10 min).

Les échantillons collectés ont ensuite été extraits avec du dichlorométhane par extraction liquide pressurisée (Dionex ASE 200). Les extraits ont ensuite été re-concentrés sous flux d'azote (presque à sec) puis repris dans un volume connu d'acétonitrile et analysés par HPLC/Fluorescence-UV. La méthode analytique utilisée permettait la détermination des concentrations de 14 HAP incluant le B[a]P. L'ensemble des protocoles utilisés ici étaient conformes au guide méthodologique pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant et dans les dépôts (Albinet, 2011) et à la norme EN NF 15549.





Figures 1a et b : Photos du site d'étude et des systèmes de prélèvement haut débit DA-80 mis en œuvre à l'extérieur et dans la remorque climatisée INERIS.

## RESULTATS ET DISCUSSION

La comparaison des évolutions temporelles de la température ambiante extérieure et des températures internes aux préleveurs DA-80 au niveau du stockage des filtres est présentée sur la Figure 2. Il est également indiqué sur la figure les dates de prélèvement des échantillons relatives aux périodes de stockage des filtres de 5 à 20 jours.

Les températures extérieures rencontrées sont relativement moyennes pour la saison considérée ( $T_{\text{moy}} = 21,5 \pm 4,3 \text{ °C}$ ). La période la plus chaude est observée lors de la première partie de la campagne d'étude (du 27/06 au 01/07/2012) avec des maximums de température de  $32 \text{ °C}$ . Dans ces conditions la température interne observée pour le préleveur placé dans la remorque et le préleveur réfrigéré était largement au-dessus de la température cible de  $20 \text{ °C}$  (respectivement,  $T_{\text{moy}} = 25,1 \pm 3,0 \text{ °C}$  et  $26,1 \pm 5,4 \text{ °C}$ ). Dans le cas du préleveur réfrigéré, un dysfonctionnement du système de refroidissement par effet Peltier a été constaté et n'a été réparé qu'à partir du 02/07/2012. Après réparation sur site, le système de réfrigération a fonctionné mais pas de façon optimale. La température observée est bien inférieure à la température ambiante et inférieure en moyenne aux  $20 \text{ °C}$  ciblées ( $T_{\text{moy}} = 17,8 \pm 2,2 \text{ °C}$ ).

Cependant, elle suivait encore largement les variations journalières et surtout elle n'était pas de façon constante en dessous de la température limite des  $20 \text{ °C}$ . Le système Peltier du DA-80 comportait toujours un dysfonctionnement et le préleveur a été renvoyé à la fin de la campagne de terrain au constructeur pour réparation. Ce même problème a par ailleurs été observé par Air Lorraine sur un de leurs préleveurs DA-80 Réfrigéré (voir compte rendu et présentation de Air Lorraine lors de la CS « Benzène - HAP – Métaux » du 27/11/2012, disponible sur le site internet du LCSQA à la page de la CS).

Compte tenu de ces problèmes, les résultats de conservation des échantillons pour la période de 20 jours ont été écartés (analyse des échantillons non réalisée car non pertinente dans ce cas). Les analyses pour les périodes de conservation de 13 à 5 jours ont été réalisées. Le même constat peut être fait pour le préleveur localisé dans la remorque climatisée ( $T_{\text{moy}}$  après le 01/07 =  $20,4 \pm 1,7 \text{ °C}$ ).

A cela s'ajoute un dysfonctionnement systématique de ce préleveur durant toute la campagne. Aucun résultat relatif aux HAP n'est donc disponible pour ce préleveur. Enfin, il convient de constater que même dans ces conditions, les températures internes observées pour le DA-80 Réfrigéré sont largement inférieures à celles observées pour le DA-80 Référence et Non réfrigéré ( $T_{\text{moy}} = 28,6 \pm 8,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) pour lesquels les évolutions temporelles de la température interne au niveau du stockage des filtres sont totalement équivalentes et peut atteindre  $49 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

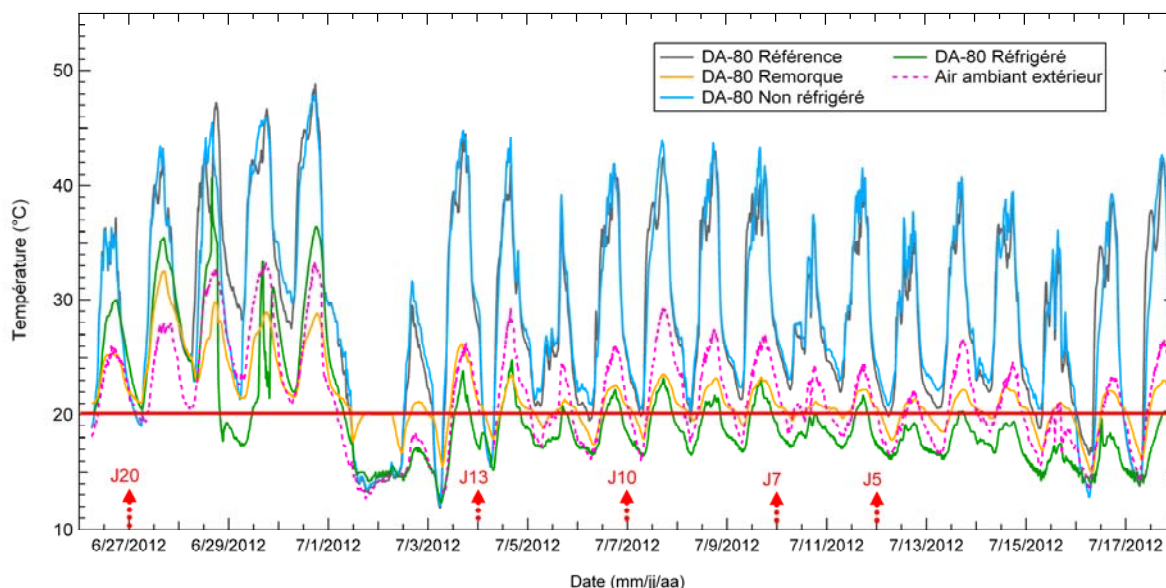


Figure 2 : Comparaison des évolutions temporelles de la température ambiante extérieure et des températures internes dans les différents préleveurs hauts débit DA-80 au niveau du stockage des filtres.

Les résultats des concentrations moyennes individuelles pour les 14 HAP observées pour les blancs de terrain sont présentés dans le Tableau 1. Quelque soit le préleveur et le HAP considéré, aucune contamination notable n'a été observée même pour des périodes de stockage du filtre dans le préleveur de 20 jours. Ce résultat permet de suggérer qu'un stockage des échantillons dans le préleveur même sur une longue période de 5 à 20 jours n'entraîne pas de contamination conséquente des échantillons. Toutefois, il conviendrait de vérifier ces observations en saison hivernale pour laquelle les concentrations atmosphériques en HAP sont bien plus élevées et les contaminations des échantillons stockés potentiellement plus importantes.

Tableau 1 : Concentrations moyennes individuelles en HAP pour les blancs de terrain pour les trois préleveurs haut débit DA-80 ( $n = 4$ , en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  en prenant un volume de prélèvement égal à  $720 \text{ m}^3$ ).

Préleveurs	DA80-Référence	DA80-Réfrigéré	DA80-Non réfrigéré
Fluorène	0,01	0,01	0,01
Phénanthrène	0,02	0,02	0,02
Anthracène	0,01	0,01	0,01
Fluoranthène	0,01	0,01	0,01
Pyrène	0,01	0,01	0,01
Benz[a]Anthracène (B[a]A)	0,01	0,01	0,01
Chrysène	0,01	0,01	0,01
Benzo[e]Pyrène (B[e]P)	0,01	0,01	0,01
Benzo[b] Fluoranthène (B[b]F)	0,01	0,01	0,01
Benzo[k] Fluoranthène (B[k]F)	0,01	0,01	0,01
Benzo[a]Pyrène (B[a]P)	0,01	0,01	0,01
Dibenz[a,h] Anthracène (D[a,h]A)	0,01	0,01	0,01
Benzo[g,h,i]Pérylène (B[g,h,i]P)	0,01	0,01	0,01
Indéno[1,2,3-cd]Pyrène (Ind([1,2,3-cd]P)	0,01	0,01	0,01

Les concentrations atmosphériques individuelles des différents HAP mesurés correspondantes aux différentes périodes de stockage des échantillons sont présentées dans le Tableau 2. Les niveaux de concentrations observés sur la période d'étude sont classiques pour la saison considérée (été). Ils sont toutefois très faibles pour les 3 HAP les plus légers et essentiellement gazeux (Fluorène, Phénanthrène et Anthracène). Les concentrations de ces composés sont très proches de celles observées pour les blancs de terrain (Tableau 1) et donc des limites de détection. Ainsi, ces 3 HAP ne seront pas considérés pour la suite de la discussion. Enfin, on peut également noter que les concentrations atmosphériques en HAP sont assez faibles voire très faibles pour J5 rendant très délicat l'interprétation des résultats relatifs à cette période de stockage des échantillons.

Les rapports individuels entre les concentrations en HAP déterminées avec les préleveurs haut débit DA-80 réfrigérés et non réfrigérés et le préleveur de référence pour les différentes périodes de stockage du filtre prélevé sont présentés dans le Tableau 3 et de manière graphique sur les Figures 3 et 4 pour respectivement le préleveur réfrigéré et non réfrigéré. Compte tenu des faibles niveaux de concentrations observées pour le prélèvement à J5 les écarts entre les préleveurs réfrigéré et non réfrigéré et celui de référence sont significatifs pour la plupart des composés (en gras dans le tableau si le rapport  $[\text{HAP}]_{\text{Préleveur } i} / [\text{HAP}]_{\text{Référence}} < 0,8$  ou  $> 1,2$ ). Les résultats obtenus pour cette période de stockage n'ont pas été considérés comme assez robustes pour être pris en compte dans l'interprétation finale et ne sont donc pas reportés sur les graphiques des Figures 3 et 4.

Tableau 2 : Concentrations atmosphériques individuelles en HAP (ng.m-3) pour les trois préleveurs haut débit DA-80 pour les différentes périodes de stockage du filtre prélevé au sein du préleveur (de 20 à 5 jours).

Préleveurs	DA80-Référence				DA80-Réfrigéré				DA80-Non réfrigéré			
	J5	J7	J13	J20	J5	J7	J13	J20	J5	J7	J13	J20
Fluorène	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,02	0,02
Phénanthrène	0,01	0,10	0,12	0,06	0,05	0,14	0,12	-	0,03	0,10	0,12	0,05
Anthracène	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01
Fluoranthène	0,14	0,23	0,38	0,14	0,08	0,22	0,33	-	0,09	0,22	0,30	0,06
Pyrène	0,16	0,17	0,76	0,11	0,06	0,16	0,63	-	0,04	0,15	0,55	0,05
B[a]A	0,20	0,14	0,09	0,17	0,12	0,11	0,07	-	0,02	0,11	0,06	0,05
Chrysène	0,64	0,61	0,80	0,37	0,46	0,64	0,76	-	0,11	0,62	0,54	0,21
B[e]P	0,54	1,71	2,30	0,40	0,41	1,70	2,32	-	0,04	1,59	1,96	0,26
B[b]F	0,67	2,33	3,85	0,59	0,58	2,52	3,75	-	0,06	2,28	3,26	0,41
B[k]F	0,14	0,40	0,84	0,15	0,12	0,46	0,75	-	0,01	0,38	0,61	0,07
B[a]P	0,13	0,19	0,21	0,14	0,06	0,18	0,18	-	0,01	0,15	0,12	0,04
D[a,h]A	0,03	0,09	2,65	0,03	0,02	0,09	2,57	-	0,01	0,08	2,37	0,02
B[g,h,i]P	0,20	0,56	0,80	0,19	0,17	0,58	0,77	-	0,04	0,53	0,66	0,11
Ind[1,2,3-cd]P	0,16	0,44	0,68	0,13	0,12	0,47	0,65	-	0,02	0,43	0,60	0,08

Tableau 3 : Ratios individuels entre les concentrations en HAP déterminées avec les préleveurs haut débit DA-80 réfrigérés et non réfrigérés et le préleveur de référence pour les différentes périodes de stockage du filtre prélevé au sein du préleveur (de 5 à 20 jours).

Préleveurs Jours de stockage	DA80-Réfrigéré				DA80-Non réfrigéré			
	J5	J7	J13	J20	J5	J7	J13	J20
Fluoranthène	<b>0,57*</b>	0,99	0,85		<b>0,61</b>	0,95	<b>0,78</b>	<b>0,45</b>
Pyrène	<b>0,38</b>	0,91	0,84		<b>0,27</b>	0,90	<b>0,72</b>	<b>0,44</b>
B[a]A	<b>0,62</b>	<b>0,78</b>	0,83		<b>0,10</b>	<b>0,78</b>	<b>0,70</b>	<b>0,28</b>
Chrysène	<b>0,72</b>	1,04	0,95		<b>0,18</b>	1,02	<b>0,68</b>	<b>0,56</b>
B[e]P	<b>0,76</b>	0,99	1,01		<b>0,07</b>	0,93	0,85	<b>0,65</b>
B[b]F	0,86	1,08	0,97		<b>0,08</b>	0,98	0,85	<b>0,69</b>
B[k]F	0,89	1,15	0,90		<b>0,11</b>	0,97	<b>0,73</b>	<b>0,50</b>
B[a]P	<b>0,48</b>	0,93	0,87		<b>0,10</b>	0,82	<b>0,59</b>	<b>0,27</b>
D[a,h]A	0,81	1,04	0,97		<b>0,44</b>	0,87	0,89	<b>0,60</b>
B[g,h,i]P	0,83	1,04	0,96		<b>0,21</b>	0,95	0,82	<b>0,58</b>
Ind[1,2,3-cd]P	<b>0,70</b>	1,08	0,95		<b>0,15</b>	0,99	0,88	<b>0,61</b>

\* en gras, écart significatif (> ± 20%).

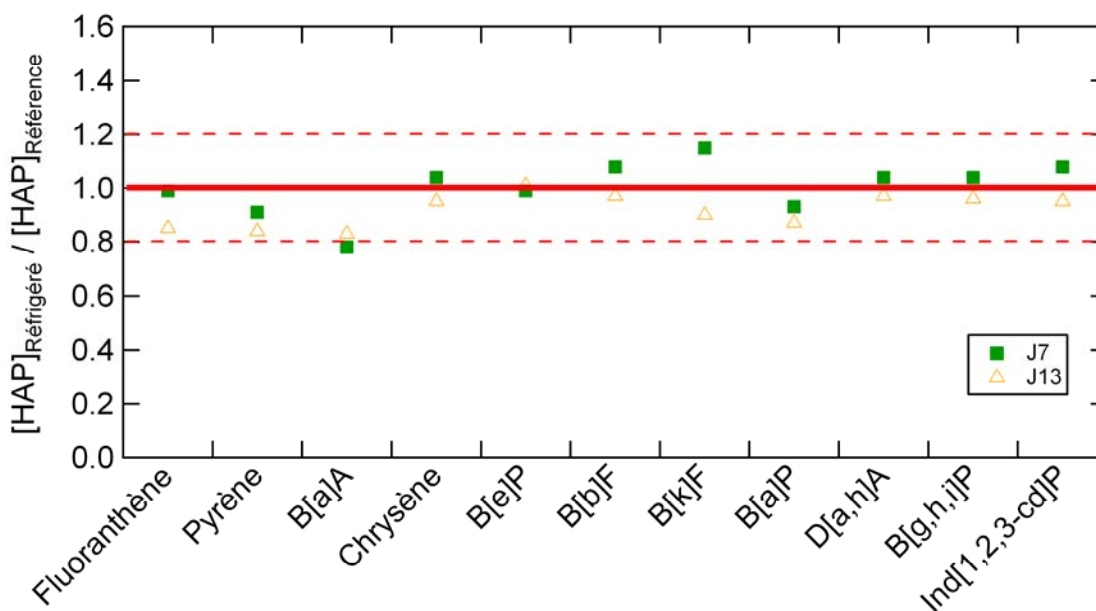


Figure 3 : Ratios individuels entre les concentrations en HAP déterminées avec le préleveur haut débit DA-80 réfrigéré et le préleveur de référence pour les différentes périodes de stockage du filtre prélevé au sein du préleveur (de 7 à 13 jours).

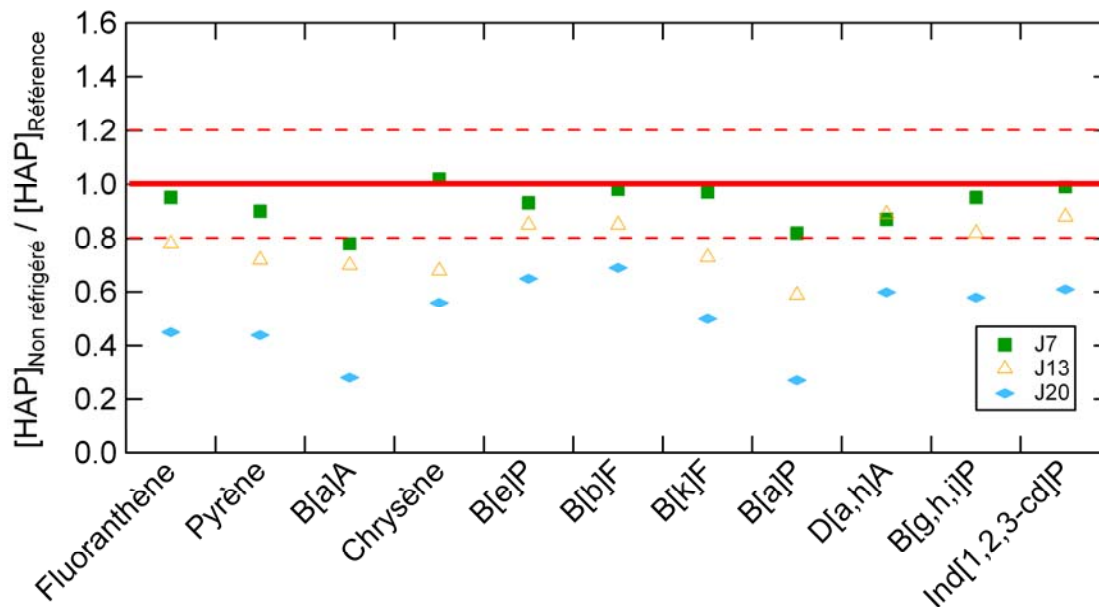


Figure 4 : Ratios individuels entre les concentrations en HAP déterminées avec le préleveur haut volume non réfrigéré et le préleveur de référence pour les différentes périodes de stockage du filtre prélevé au sein du préleveur (de 7 à 20 jours).

Malgré les difficultés techniques ou matérielles rencontrées lors de cette étude, les Figures 3 et 4 permettent de mettre en évidence que les pertes (ou contamination) en HAP sont peu significatives dans le cas du stockage dans le préleveur des échantillons collectés sur une période 7 jours et ceci que cela soit dans le cas d'un préleveur DA-80 Réfrigéré ou Non réfrigéré. Un écart de stabilité des échantillons entre les deux types de préleveurs, réfrigéré et non réfrigéré, peut toutefois être constaté pour le B[a]P. A partir de 13 jours et d'autant plus pour une période de stockage de 20 jours, les pertes en HAP dans le cas d'un préleveur DA-80 non réfrigéré deviennent conséquentes voire très importantes car elles peuvent être de l'ordre de 70 % pour le B[a]P et le B[a]A notamment. Dans le cas du préleveur DA-80 réfrigéré, ces pertes restent très limitées sur une période de stockage de 13 jours. Elles semblent un peu plus importantes pour les HAP les plus légers considérés ici (Fluoranthène, Pyrène et B[a]A) qui sont des composés qui peuvent en été être partagés entre les deux phases particulaire et gazeuse.

Ces résultats montrent la stabilité des échantillons de filtres HAP pour une période de 7 jours consécutifs dans le préleveur réfrigéré. Ce résultat semble raisonnablement extrapolable au cas d'un préleveur disposé dans un local climatisé pour lequel la température interne au niveau du stockage des échantillons est comparable.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus ici permettent de considérer raisonnablement que dans le cadre d'une surveillance réglementaire des HAP, un filtre prélevé peut être stocké dans un préleveur, équipé d'un système de stockage réfrigéré des échantillons ou mis en œuvre dans un local climatisé, pour une période de 7 jours consécutifs après la fin du prélèvement. **Le LCSQA recommande donc aux AASQA une période de stockage maximale de 7 jours consécutifs des échantillons collectés au sein des préleveurs réfrigérés ou mis en œuvre en station climatisée.**

**Il convient toutefois d'effectuer un suivi continu de la température interne du préleveur au niveau du stockage des échantillons afin de s'assurer du bon fonctionnement du système de réfrigération des échantillons ou de climatisation de l'enceinte accueillant le préleveur.**



**Enfin, il est essentiel de rappeler que les blancs de terrain doivent subir la même procédure que les échantillons et ils devront donc être stockés, le cas échéant, dans le préleveur pour la même durée que les filtres collectés afin de s'assurer qu'aucune contamination n'ait eu lieu.** En effet, en saison hivernale, compte tenu des niveaux de concentrations atmosphériques plus importants, une contamination des échantillons n'est pas exclue. Il conviendrait de vérifier cette hypothèse pour ôter tout doute sur cet état de fait.

## REMERCIEMENTS

Le LCSQA tient à remercier Air Rhône-Alpes pour son accueil sur le site de Lyon 8<sup>ème</sup> pour la réalisation de cette étude. Sont également remerciés ici l'ensemble des personnes ayant contribué à la réalisation des prélèvements et des analyses chimiques (S. Verlhac, N. Guillaumet de l'INERIS ; Clément Bret et Didier Grenier d'Air Rhône-Alpes).

## REFERENCES

- Albinet, A., 2011. Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts. LCSQA.
- European Committee for Standardization (CEN), 2008. EN 15549:2008 - Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in air. CEN.
- European Official Journal, Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. In *Official Journal*, 2005; Vol. L23, pp 3-16.
- IARC, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Lyon, Vol. 92.
- Verlhac, S. and Leoz-Garziandia, E., 2010. Stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d'appareils réfrigérés et non réfrigérés. LCSQA / INERIS.