

ANNEXE 1

(9 pages)

Rapport ADEME / INERIS. Recommandations aux AASQA participants à la phase pilote
HAP



**PROGRAMME PILOTE NATIONAL DE SURVEILLANCE
DES HAP**

Version 1 rédigée par Eva LEOZ- GARZIANDIA,
avec la participation de Souad BOUALLALA,

Mars 2001

PHASE 1 DU PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES HAP DANS L'AIR AMBIANT DANS LES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR EN FRANCE

Par anticipation de la directive européenne et en concertation avec le MATE, l'ADEME a décidé la mise en place et le financement d'une phase pilote de surveillance des HAP en coopérations avec diverses AASQA.

Pour rappel :

La famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques recouvre un ensemble complexe d'espèces organiques souvent présentes à la fois en phase vapeur et particulaire dans l'air. Certains de ces composés sont particulièrement toxiques et la réglementation européenne prévoit à terme le mesurage des HAP dans l'air ambiant (*cf directive cadre 96/62/CE du 27 septembre 1996*).

Des seuils réglementaires sont en cours de préparation : la Commission Européenne soumettra au Conseil des propositions concernant la fixation des valeurs-limites et des seuils d'alerte d'ici fin 2000/début 2001, à partir du document de synthèse élaboré par le groupe de travail ad hoc.

Dans ce contexte, l'INERIS a pour mission d'accompagner la mise en place du programme de surveillance des HAP dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

Une Commission Nationale des Aides (CNA) s'est réunie le 20 octobre dernier. L'objet de la demande d'aide vise la mise en place d'une première vague d'équipement de mesure des HAP pour le dispositif national de surveillance. Cette phase d'équipement est destinée à permettre un premier retour d'expérience de la mesure des HAP à grande échelle sur le territoire, en vue de préparer et d'anticiper les réglementations européennes.

Cette phase permettra également :

- la connaissance des niveaux moyens de HAP sur des sites représentatifs,
- l'évaluation des méthodes de mesurages,
- l'évaluation des incertitudes des mesurages,

La durée de la phase pilote sera d'une année (en phase 1).

Associations participant au programme pilote :

Compte tenu des difficultés analytiques, et des risques de dégradation significative des échantillons dans le temps, la phase pilote sera réalisée sur des sites choisis notamment pour leur proximité avec des laboratoires analytiques compétents. Pour cette première phase les associations concernées figurent dans le tableau suivant.

Association	Agglomération	Laboratoires d'analyse
AIR COM	Caen	Laboratoire départemental Franck Duncombe
AIR LR	Montpellier	Laboratoire Ecosite (de Meze)
AIRMARAIX	Marseille	Laboratoire Chimie Environnement
AIRPARIF	Paris	LHVP
AREMA LM	Lille	Institut Pasteur
ATMO POITOU CHARENTES	La Rochelle	Laboratoire départemental d'analyse (LD17)
COPARLY	Lyon	CARSO (à confirmer)
ASCOPARG	Grenoble	CARSO (à confirmer)
REMAPP	Rouen	Laboratoire Municipal de Rouen

Compte tenu du démarrage de la phase 1 du programme de surveillance des HAP dans l'air ambiant courant 2001, sont présentés ci dessous, les HAP à mesurer, le choix des sites, la méthode de prélèvement préconisée, les recommandations concernant le conditionnement des supports de prélèvement, le transport et le stockage des échantillons, ainsi que la méthode analytique proposée.

1. HAP A MESURER

Les HAP à mesurer ont été choisis en fonction de leur toxicité reconnue (HAP appartenant à la liste proposée par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) ou l'EPA (Américain), ainsi que par leur capacité à être des traceurs de sources et de la faisabilité de la mesure (disponibilités de méthodes analytiques).

La liste des HAP à mesurer est la suivante :

HAP	Formule	Phase	Toxicité IARC ¹ /EPA	Sources principales ²	Indicateurs d'inventaires d'émission ³
Phénanthrène (PHE)	C ₁₄ H ₁₀	Gaz/particulaire	US-EPA	Diesel/ raffinerie pétrole	
Anthracène (ANT)	C ₁₄ H ₁₀	Gaz/particulaire	US-EPA	Raffinerie pétrole	
Fluoranthène (FL)	C ₁₆ H ₁₀	Gaz/particulaire	US-EPA	Chauffage domestique/diesel	Borneff
Pyrène (PY)	C ₁₆ H ₁₀	Gaz/particulaire	US-EPA	Chauffage domestique/diesel	
Benzo[a]anthracène (BaA)	C ₁₈ H ₁₂	particulaire	CIRC 2A/US-EPA	Chauffage domestique / fonderie	
Chrysène (CHR)	C ₁₈ H ₁₂	particulaire	US-EPA	Chauffage domestique/ incinérateur déchets	
Benzo[b]fluoranthène (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	particulaire	CIRC 2B/US-EPA	Fonderie	UNECE Borneff
Benzo[k]fluoranthène (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	particulaire	CIRC 2B/US-EPA		UNECE /Borneff
Benzo[a]pyrène (BaP)	C ₂₀ H ₁₂	particulaire	CIRC 2A/US-EPA	Essence / fonderie	UNECE /Borneff
Indeno[123,cd]pyrène (IP)	C ₂₂ H ₁₂	particulaire	CIRC 2B/US-EPA	Essence	UNECE /Borneff
Dibenzo[a,h]anthracène (DbahA)	C ₂₂ H ₁₄	particulaire	CIRC 2A/US-EPA		
Benzo[ghi]pérylène (BghiP)	C ₂₂ H ₁₂	particulaire	US-EPA	Essence	Borneff

(1) Toxicité: CIRC 2A : cancérogène probable pour l'homme ; CIRC 2B : cancérogène possible pour l'homme ;

(2) *Identification des sources d'HAP particulaires dans l'atmosphère urbaine. Masclat P, Nikolau K. et Mouvier G. in Physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutant. Proceeding of the third European Symposium held in Varese, Italie 10-12 april 1984,616-626*

(3) *UNECE :HAP utilisés en tant qu'indicateurs d'inventaires d'émission dans le cadre du Protocole sur les polluants organiques persistants (POPs) de l'UNECE (United Nations Economic Commission for Europe).*

Borneff : HAP utilisés dans des compilations d'inventaires d'émission

Il s'agit donc de 12 composés se trouvant en phase gazeuse et particulaire. Un prélèvement des deux phases est donc nécessaire.

Les HAP les plus légers (Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphène, Fluorène) n'ont pas été pris en compte, en raison de leur faible toxicité et des difficultés d'analyse mises en évidence (très faibles taux de récupération).

2. CHOIX DU SITE

L'objectif est de documenter les niveaux d'exposition de la population en niveau de fond et en niveau maximum.

Les sites de mesure seront donc, de préférence localisés en fonction des critères d'implantations suivants:

- localisation d'émetteurs potentiels (sites industriels/trafic)
- sites urbains denses
- éventuellement sites possédant d'autres analyseurs afin de comparer les profils de concentration des différents polluants.

Des signatures en terme d'émission pourront être étudiés : les rapports des indices entre les HAP pourraient fournir des informations sur les sources de HAP.

3. METHODE DE PRELEVEMENT RETENUE

1/ Caractéristiques du préleveur:

Le prélèvement sera effectué avec un appareil à moyen ou haut débit (15 m³/h environ). Les deux phases (particules et gaz) seront prélevées avec, de préférence, une tête de prélèvement PM10.

2/ Durée de prélèvement : 24 heures

3/ Fréquence de prélèvement : 1 prélèvement tous les 6 jours de façon à couvrir tous les jours de la semaine.

4. MATERIEL UTILISE

4.1 Supports de prélèvement :

- Filtres en fibre de quartz, pour la phase particulaire
- Mousses en polyuréthane, PUF (diamètre 64 mm et hauteurs 52 et 25 mm) *, pour la phase gazeuse

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

4.2 Verrerie :

- Nacelles en verre : elles sont utilisées comme support des mousses en polyuréthane et sont placées dans l'appareil de prélèvement
- Boîtes de Pétri : elles sont utilisées pour le transport et stockage des filtres.

4.3 Matériels divers pour le transport et le conditionnement des filtres:

- Pinces en acier inoxydable : pour la manipulation des filtres et des mousses
- Gants en latex : pour toute manipulation
- Papier aluminium : pour envelopper les filtres et les mousses avant et après prélèvement
- Réfrigérateurs portatifs : pour le stockage pendant le transport des filtres et des mousses après prélèvement

5. CONDITIONNEMENT DU MATERIEL (à faire réaliser par le laboratoire d'analyse)

Le conditionnement des filtres, des mousses et de la verrerie seront réalisés par le laboratoire associé à chaque AASQA.

5.1 Verrerie et matériel divers :

La verrerie (boîtes de Pétri, nacelles..) ainsi que les pinces sont nettoyées dans un bac à ultrasons avec de l'eau et du savon (spécial pour bac à ultrasons) pendant 30 minutes environ. Elles sont ensuite rincées successivement à l'eau du robinet, à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane *.

On laisse sécher sous la hotte sur une surface propre.

Une fois propres et sèches, la verrerie et les pinces sont enveloppées de papier aluminium et rangées dans une armoire.

- L'utilisation des solvants implique la manipulation sous hotte avec lunettes et gants et l'utilisation d'une poubelle à solvants usés.

5.2 Conditionnement des filtres :

Les filtres peuvent être conditionnés par dizaines.

Une dizaine de filtres sont introduits dans une boîte de Pétri nettoyée au préalable (cf §5.1). Après l'avoir enveloppée de papier aluminium, on l'introduit dans un four à 500 °C pendant une nuit, ou 10 heures environ *.

Après refroidissement, la boîte de Pétri contenant les filtres est stockée dans un dessiccateur.

* ceci implique l'utilisation d'une boîte de Pétri en Pyrex.

5.3 Conditionnement des mousses en polyuréthane :

Les mousses en polyuréthane sont conditionnées pendant 48 heures au soxhlet avec changement de solvant après 24 heures. Le solvant utilisé est le dichlorométhane de qualité RS pour analyse de pesticides ou pestipur, selon le fournisseur.

Après conditionnement, les mousses sont retirées du soxhlet et enveloppées légèrement de papier aluminium et elles sont déposées sous la hotte toute la nuit pour évaporer le solvant. Le lendemain, elles sont bien enveloppées dans le papier aluminium et elles sont stockées dans un dessiccateur.

6. STOCKAGE DU MATERIEL AVANT PRELEVEMENT

Comme on l'a dit précédemment :

- les filtres sont gardés à l'intérieur d'une boîte de Pétri enveloppée de papier aluminium dans un dessiccateur.
- les mousses sont gardées enveloppées de papier aluminium dans un dessiccateur

Un dessiccateur différent est à prévoir pour chaque support de prélèvement

7. PREPARATION DU MATERIEL POUR LE PRELEVEMENT

Toutes les manipulations se font avec des gants dans une atmosphère propre, éloignée de toute source de contamination (exemple : fumée de cigarettes).

Préparer les échantillons la veille du prélèvement.

Il faut préparer un filtre et deux mousses par prélèvement et un autre filtre et deux autres mousses dans le cas où un blanc de terrain sera effectué.

Les filtres et les mousses se préparent de la même façon, que ce soit pour un prélèvement ou pour un blanc de terrain.

Les mousses en polyuréthane sont placées dans les nacelles en verre à l'aide des pinces ; la mousse de taille inférieure étant placée en premier.

Un numéro d'identification est collé à la nacelle et le tout est enveloppé de papier d'aluminium.

On introduit un filtre dans une boîte de Pétri propre. Un numéro d'identification est aussi collé à la boîte et le tout est aussi enveloppé de papier aluminium.

Dans le cas où des blancs de terrain sont effectués, des numéros d'identification doivent être aussi collés sur le filtre et sur les mousses.

8. TRANSPORT DU MATERIEL AVANT PRELEVEMENT

Les filtres et les mousses dans leurs supports respectifs (nacelle et boîte de Pétri) enveloppés de papier aluminium sont transportés dans une caisse sans recommandations spécifiques, si ce n'est de ne pas fumer pendant le trajet. Les blancs sont transportés de la même façon et au même endroit que les échantillons.

Il faut prévoir des gants, des pinces et du papier aluminium à ramener sur le site.

9. MISE EN PLACE DU PRELEVEMENT

Une fois sur le site de prélèvement, après avoir préparé le préleveur (programmation de la durée du prélèvement, débit...), on enlève le papier aluminium de la nacelle en verre contenant les mousses et on la place dans l'appareil.

Ensuite, on pose le filtre dans le support de prélèvement.

Dans le cas où un blanc de terrain est effectué, on dépose le filtre et les mousses dans leur enveloppe de papier aluminium à l'intérieur de la cabine de l'appareil de prélèvement.

Après avoir noté les numéros des échantillons utilisés ainsi que le temps de démarrage, on met l'appareil en route.

10. MANIPULATION ET TRANSPORT DU MATERIEL APRES PRELEVEMENT

Une fois l'appareil arrêté, l'opérateur muni-de gants, retire la nacelle et l'enveloppe de papier aluminium. Les mousses sont ensuite placées dans un réfrigérateur entre 0 et -10 °C.

En utilisant les mêmes précautions, le filtre est retiré du support de prélèvement et est introduit dans la même boîte de Pétri qui avait servi pour le transporter. Le tout est enveloppé avec du papier aluminium et est placé dans le réfrigérateur.

Dans le cas où des blancs de terrain sont effectués, le filtre et les mousses placés dans leurs enveloppes, sont aussi gardés au réfrigérateur.

Les échantillons sont transportés au froid (environ - 10 °C) jusqu'au laboratoire où ils seront aussi stockés au froid avant extraction. La durée de stockage avant extraction, ne doit pas être supérieure à 15 jours.

11. ANALYSE DES HAP

11.1 BLANCS

11.1.1 Blanc de laboratoire :

Après le conditionnement des mousses et des filtres, on applique la méthode analytique complète (extraction, évaporation et analyse) à un filtre et une paire de mousses. Le résultat sera le blanc de laboratoire des supports de prélèvement.

Un blanc du solvant doit aussi être effectué pour s'affranchir de toute trace de HAP qui pourrait provenir du solvant lui même.

Il faut que ces blancs soient les plus " propres " possibles pour assurer une bonne qualité aux résultats des prélèvements de HAP sur site.

Il ne faut pas que les blancs du laboratoire étudiés contiennent de grandes quantités des composés à analyser. Des valeurs de < 10 ng pour chaque HAP à l'exception du phénanthrène pour lequel une valeur de 50 ng est généralement permise. Si des traces des HAP sont retrouvées sur ces blancs, la valeur trouvée devra être enlevée aux résultats obtenus dans les prélèvements sur site.

11.1.2. Blanc de terrain :

Un filtre et une paire de mousses doivent suivre le même chemin que les échantillons pour détecter d'éventuelles contaminations lors du transport et du stockage de ceux ci.

11.2. METHODE ANALYTIQUE INERIS

La méthode analytique de l'INERIS décrite ci-dessous est donnée à titre d'exemple. Les laboratoires impliqués dans cette phase pourront cependant utiliser leur propre méthode d'analyse, à condition d'en justifier l'intérêt et de participer à la campagne d'intercomparaison qui sera réalisée avant le démarrage de la phase 1.

Extraction :

- Les filtres sont extraits en utilisant l'ASE 200 (Accelerator Solvent Extractor). Cet appareil permet de maintenir le solvant chauffé à l'état liquide (sous pression) pendant toute la durée de l'extraction.
- Les mousses en polyuréthane, sont extraites au soxhlet.

Le solvant utilisé dans les deux cas est le dichlorométhane (qualité pestipur).

Evaporation du solvant :

L'extrait est concentré à l'aide d'un appareil ZYMARK avec flux d'azote et avec ajout d'un keeper (éthylène glycol).

L'extrait est ensuite repris par 1 à 2 ml d'acétonitrile (qualité RS).

Cet extrait est conservé au congélateur à -20°C environ, avant l'analyse.

Analyse :

Les HAP sont analysés par HPLC en phase inverse avec une double détection, fluorimétrique et UV.

La colonne utilisée est une LC-PAH de chez SUPELCO de 25 cm de longueur, 4.6 mm de diamètre et 5 μm d'épaisseur de phase.

Les solvants d'éluion sont l'eau et l'acétonitrile.

Les paramètres de détection varient de façon à optimiser la résolution des pics et la quantification. Plusieurs changements de longueur d'onde sont ainsi réalisés (jusqu'à 9).

L'étalonnage est effectué par étalonnage externe, après injection de la gamme d'étalonnage et vérification de la linéarité.

La limite de quantification préconisée est de l'ordre de 0.05 à 0,1 ng/m^3 , soit entre 20 et 60 ng/ml

Une fois l'extraction réalisée, l'analyse peut être réalisée en différé pour effectuer les analyses en série.

ANNEXE 2

(5 pages)

Transparents présentés le 20 Mars à l'ADEME

**PROGRAMME PILOTE
NATIONAL DE SURVEILLANCE
DES HAP**

Point sur la réglementation Européenne

Problématique HAP

Campagne d'intercomparaison

Réunion HAP du 20 mars 2001



Point sur la réglementation Européenne

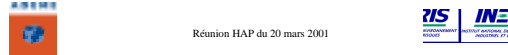
WG HAP Rédaction du position paper

Approche purement sanitaire. HAP probablement cancérogènes pour l'homme

BaP choisi comme marqueur. Il représente environ 40 % de la cancérogénèse totale.

Risque unitaire. $87 \cdot 10^{-6}$ par ng BaP/m³ vie entière (OMS)

Réunion HAP du 20 mars 2001



Point sur la réglementation Européenne

WG HAP Recommandations

Valeur limite. Pour le BaP dans la fraction PM 10 en moyenne annuelle : 0.5-1 ng/m³

Méthode de référence. Pour le BaP dans la gamme 0.02 à 5 ng/m³ (CEN)

HAP supplémentaires à surveiller. BaA, BbF, BkF, IP DBahA et FL (ISO 12884)

Réunion HAP du 20 mars 2001



Point sur la réglementation Européenne

WG HAP Suite

Réunion WG. Les 2 et 3 avril à Londres

Finaliser le rapport

Réunion CEN. Les 9 et 10 avril à Munich

Création du groupe de travail

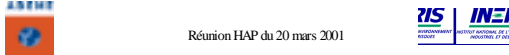
Réunion HAP du 20 mars 2001



Point sur la réglementation Européenne

ISO 12884 (04/2000)	NAP, ACE, AC, FLN, PHE, ANT, FL, PY, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, IP, COR, PE, 9-fluorène, cyclopenta-c,d-pyrène, retene	HVS (15 m ³ /h) Filtres en fibre de quartz PUF/XAD-2	Soxhlet (filtre + adsorbant) Dichloro ou 10 % de diéthyléther dans de l'hexane	CG/SM	0.05 ng/m ³ (pour 350 m ³ d'air prélevés) 50 % 25 %
AFNOR X43-025 (10/1988)	BaA, BkF, BbF, BaP, DBahA, BghiP, IP	Pas décrit	Ultrasons ou Soxhlet dichloro	CG/HID ou HPLC/FL	Pas décrit


Réunion HAP du 20 mars 2001



Problématique HAP. Généralités

- Composés à deux ou plusieurs cycles benzéniques accolés
- Certains sont classés par l'IARC comme probablement cancérogènes pour l'homme
- Traceurs de sources

Réunion HAP du 20 mars 2001





Problématique HAP. Généralités

- Dans l'air ambiant ils sont présents en phase gazeuse ou particulaire
- Composé instables. Réactifs.
- En milieu urbain les véhicules diesel représentent une source très importante

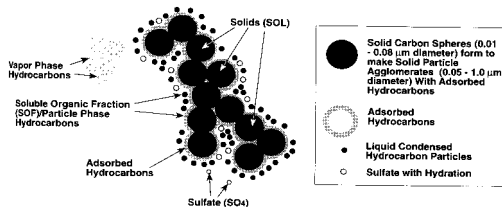


Réunion HAP du 20 mars 2001



Problématique HAP. Généralités

Particules diesel



Réunion HAP du 20 mars 2001



Problématique HAP. Propositions phase pilote

- Composés : 12 HAP
- Prélèvement : 24 heures
- Phases : gazeuse et particulaire
- Débit : autour de 15 m³/h
- Tête : PM 10



Réunion HAP du 20 mars 2001



Problématique HAP. Composés

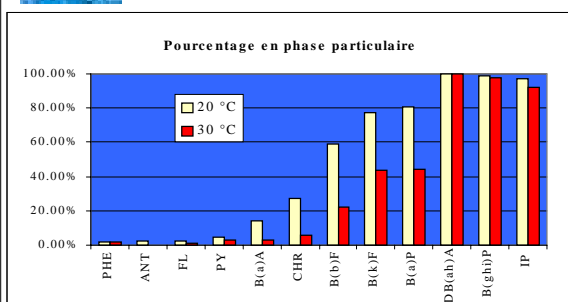
Progr pilote	WG	Etat	Toxicité	Marqueurs
PHE		g/p	EPA	Diesel, raffi
ANT		g/p	EPA	Raffi
FL	FL	g/p	EPA	Diesel, chauff
PY		g/p	EPA	Diesel, chauff
BaA	BaA	p	EPA/IARC 2a	Chauff, fonde
CHR		p	EPA	Chauff, incine
BbF	BbF	p	EPA/IARC 2b	Fonde
BkF	BkF	p	EPA/IARC 2b	
	BjF	p	EPA/IARC 2b	
BaP	BaP	p	EPA/IARC 2a	Essence, fonde
DBahA	DBahA	p	IARC 2a	
BghiP		p	EPA	Essence
IP	IP	p	EPA/IARC 2b	Essence



Réunion HAP du 20 mars 2001



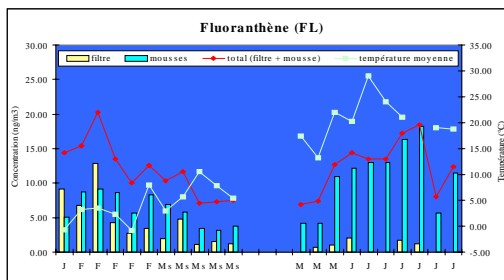
Problématique HAP. 24 heures de prélèvement



Réunion HAP du 20 mars 2001

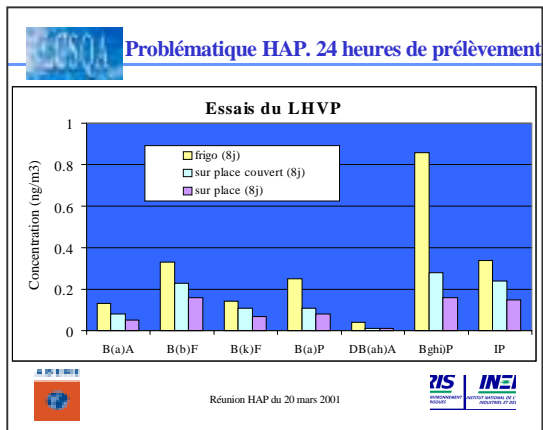


Problématique HAP. 24 heures de prélèvement



Réunion HAP du 20 mars 2001





Problématique HAP. 24 heures de prélèvement

Réactivité des HAP (échelle qualitative) :

B(a)P > ANT > DB(ah)A > B(a)A > B(e)P > PY > B(k)F > B(b)F

Réaction avec : NO_x, O₃, OH^{*} ...

Photo-oxydation : hv

Résultat : Nitro-HAP, HAP oxygénés...

Réunion HAP du 20 mars 2001

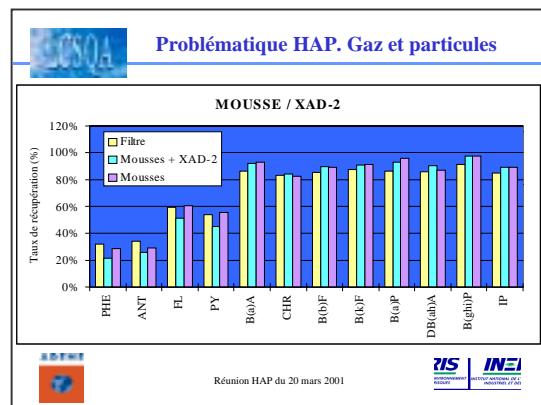
Problématique HAP. 24 heures de prélèvement

La Réactivité des HAP est fonction de :

- réactivité potentielle
- nature des liaisons HAP-substrat

Comportement très divers des HAP

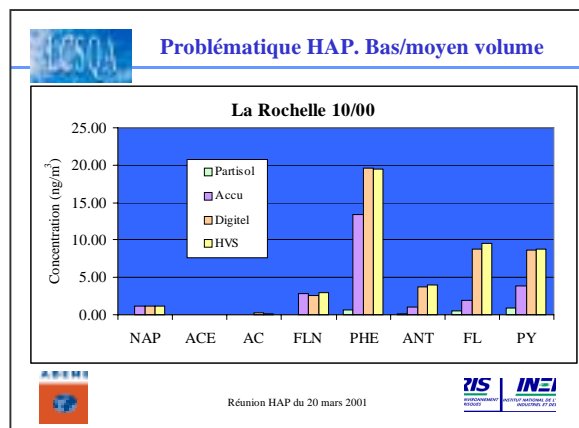
Réunion HAP du 20 mars 2001

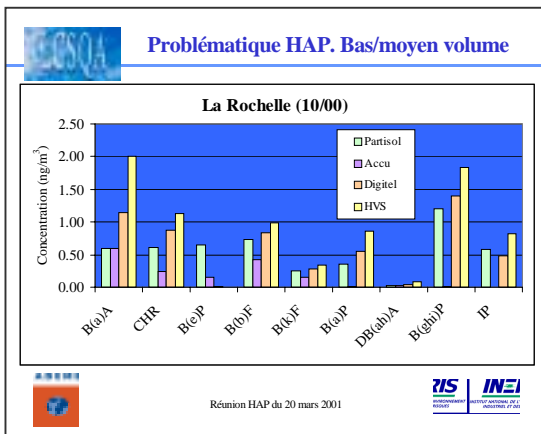


Problématique HAP. Bas/moyen volume (24 h)

	Concentration B(a)P (ng/m ³)	Bas volume (24 m ³) (ng/ml)	Moyen volume (350 m ³) (ng/ml)
WG	0.5	12	175
	1	24	350
CEN	0.02	0.48	7
	5	120	1750

Réunion HAP du 20 mars 2001





Campagne d'inter comparaison

Objectif :

- Test de la chaîne analytique
- Test de toute la chaîne de traitement
- Pas de compétition entre les laboratoires participant

Réunion HAP du 20 mars 2001

Campagne d'inter comparaison

Test de la chaîne analytique:

- Étalon point bas
- Étalon point haut
- Blanc analytique
- Étalon extrait

Réunion HAP du 20 mars 2001

Campagne d'inter comparaison

Test de toute la chaîne de traitement

Particules de référence

Réunion HAP du 20 mars 2001

Campagne d'inter comparaison

Tableau de résultats des extraits et étalon préparés par l'INERIS

HAP	MMaET---	MMaET---	MMaEC01/---	MMaEC01/---
Phénanthrène				
Fluoranthène				
Pyène				
B(a)A				
Chrysène				
B(b)F				
B(k)F				
B(a)P				
B(ghi)P				
In(1,2,3 cd)P				
Dans de l'analyse				

Réunion HAP du 20 mars 2001

Campagne d'inter comparaison

Tableau de résultats des extraits préparés par le laboratoire

HAP	Blanc analytique			échantillon		
Phénanthrène						
Fluoranthène						
Pyène						
B(a)A						
Chrysène						
B(b)F						
B(k)F						
B(a)P						
B(ghi)P						
In(1,2,3 cd)P						
Date de l'extrait						
Date de l'analyse						

Réunion HAP du 20 mars 2001



Campagne d'inter comparaison

HAP	Part. réf.	Part. réf. LHVP		Sol. étal.	Prél. réel au LHVP	
	INERIS	INERIS (1)	LHVP (1)	LHVP	INERIS (2)	LHVP (2)
PHE	-7	-15			32	
ANT	-32	-34			9	
FL	9	-21	137	3,3	5	7
PY	14	-2	32	0	19	7
B(a)A	3	-28	27	2,9	15	8
CHR	3	-2			11	
B(e)P			63			20
B(b)F	2	-20	-4	1,8	10	5
B(k)F	2	-22	35	3,9	6	7
B(a)P	4	1	1	3,6	7	10
DB(a,h)A	7	42	17	5,5	21	14
B(g,h,i)P	-3	16	17	3,6	7	11
IP	17	59	88	0,1	13	5



(1) Ecart en % apport à la valeur théorique
(2) Coeff. de variation (6 morceaux)

Réunion HAP du 20 mars 2001



Campagne d'inter comparaison

Conclusion:

Mode d'envoi des échantillons

Délais:

- pour envoi des échantillons
- à réception des échantillons



Réunion HAP du 20 mars 2001



ANNEXE 3

(15 pages)

Résultats de la campagne d'inter comparaison

Etalon point haut

Tableau 2. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS

Tableau 3. Moyenne des résultats (Etalon point haut)

Tableau 4. Ecart par rapport à la valeur INERIS (%) (Etalon point haut)

Etalon point bas

Tableau 5. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS

Tableau 6. Moyenne des résultats (Etalon point bas)

Tableau 7. Ecart par rapport à la valeur INERIS (%) (Etalon point bas)

Blanc analytique INERIS

Tableau 8. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS

Extrait INERIS

Tableau 9. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS

Tableau 10. Moyenne des résultats (Extrait INERIS)

Tableau 11. Ecart par rapport à la valeur INERIS (%) (Extrait INERIS)

Particules de référence

Tableau 12. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur de référence (I, II, III)

Tableau 13. Moyenne des résultats (Particules de référence)

Tableau 14. Ecart par rapport à la valeur de référence (%)

ETALON POINT HAUT MMAET 371 (ng/ml)													
	INERIS	Labo A		Labo B		Labo C	Labo D		Labo E	Labo F		Labo G	
PHE	512	252,1	247,8	497,6	497,3	424	528,08	533,34	416,45			498	491
FL	1032,5	406,9	404,2	931,1	931,3	878	1053,02	1030,41	882,28	947	948	960	951
PY	473	178,1	173,1	473,8	475,5	418	523,79	508,12	376,19	408	431	482	480
B(a)A	517,5	159	156,1	472,1	471,8	428	521,31	514,38	548,64	490	488	489	485
CHR	515	159,8	155,8	473,5	478	430	512,19	534,45	390,92			492	478
B(b)F	1016	247,4	249,2	953,6	954	828	1026,47	1024,88	980,42	915	913	974	947
B(k)F	500,3	123,9	121,9	475,8	477,3	431	504,37	517,88	426,97	464	462	486	473
B(a)P	511,5	114,7	115,9	477,5	479,2	437	510,46	402,53	487,73	449	457	490	481
B(ghi)P	1021,5	164,9	174,7	1008,7	946,7	856	1177,87	1008,34	910,4	889	899	972	945
IP	514,5	84,5	84,9	466,2	483,8	448	512,37	481,44	475,25	471	463	491	469
Date analyse		25/04/01		09/04/01		19/04/01	06/04/01	22/04/01	30/04/01	18/04/01		03/04/01 06/04/01	

Tableau 2. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS (Etalon point haut)

ETALON POINT HAUT MMAET 371 (ng/ml)								
	INERIS	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
PHE	512,00	249,95	497,45	424,00	530,71	416,45		494,50
FL	1032,50	405,55	931,20	878,00	1041,72	882,28	947,50	955,50
PY	473,00	175,60	474,65	418,00	515,96	376,19	419,50	481,00
B(a)A	517,50	157,55	471,95	428,00	517,85	548,64	489,00	487,00
CHR	515,00	157,80	475,75	430,00	523,32	390,92		485,00
B(b)F	1016,00	248,30	953,80	828,00	1025,68	980,42	914,00	960,50
B(k)F	500,30	122,90	476,55	431,00	511,13	426,97	463,00	479,50
B(a)P	511,50	115,30	478,35	437,00	456,50	487,73	453,00	485,50
B(ghi)P	1021,50	169,80	977,70	856,00	1093,11	910,40	894,00	958,50
IP	514,50	84,70	475,00	448,00	496,91	475,25	467,00	480,00

Tableau 3. Moyenne des résultats (Etalon point haut)

ECART / VALEUR THEORIQUE INERIS (ETALON POINT HAUT MMAET 371)							
	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
PHE	-51%	-3%	-17%	4%	-19%		-3%
FL	-61%	-10%	-15%	1%	-15%	-8%	-7%
PY	-63%	0%	-12%	9%	-20%	-11%	2%
B(a)A	-70%	-9%	-17%	0%	6%	-6%	-6%
CHR	-69%	-8%	-17%	2%	-24%		-6%
B(b)F	-76%	-6%	-19%	1%	-4%	-10%	-5%
B(k)F	-75%	-5%	-14%	2%	-15%	-7%	-4%
B(a)P	-77%	-6%	-15%	-11%	-5%	-11%	-5%
B(ghi)P	-83%	-4%	-16%	7%	-11%	-12%	-6%
IP	-84%	-8%	-13%	-3%	-8%	-9%	-7%

Tableau 4. Ecart par rapport à la valeur INERIS (%) (Etalon point haut)

ETALON POINT BAS MMAET 374 (ng/ml)													
	INERIS	Labo A		Labo B		Labo C	Labo D		Labo E	Labo F		Labo G	
PHE	20,48	10,1	9,9	24,9	24,5	16,6	21,16	20,58	19,81			20	20,5
FL	41,3	20	19,4	42,1	41,6	33,8	41,34	40,58	39,8	34,7	39,7	39,2	39,5
PY	18,92	8,3	8,1	22	22	14	20,44	20,26	17,65	16,5	19,7	19,7	19,2
B(a)A	20,7	9,4	9,4	24,1	24,3	16,8	20,95	20,41	23,81	18	21,7	20,8	20,1
CHR	20,6	8,5	8,5	22,3	23,6	16,7	19,99	20,17	16,99			20,8	19,8
B(b)F	41,28	14	14,1	42,8	42,6	32,7	41,76	39,98	43,18	32,7	40,5	39	39,1
B(k)F	20,12	8,5	8,6	23	22,9	16,9	20,88	19,32	19,79	16,4	20,2	19,3	19,4
B(a)P	20,46	3	3,3	24,9	24	17,5	20,03	19,14	21,66	16,5	19,6	19,6	19,8
B(ghi)P	40,86	5,4	6,6	41,3	38,4	33,5	41,84	40,35	36,12	32,4	35,9	39,1	40,3
IP	20,58	5,9	6,3	27,21	27,6	16,4	21,13	18,65	21,52	16,4	20,2	18,8	19,7
Date analyse		25/04/01		09/04/01		18/04/01	06/04/01	17/04/01	30/04/01	18/04/01		03/04/01 06/04/01	

Tableau 5. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS (Etalon point bas)

ETALON POINT BAS MMAET 374 (ng/ml)								
	INERIS	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
PHE	20,48	10,00	24,70	16,60	20,87	19,81		20,25
FL	41,30	19,70	41,85	33,80	40,96	39,80	37,20	39,35
PY	18,92	8,20	22,00	14,00	20,35	17,65	18,10	19,45
B(a)A	20,70	9,40	24,20	16,80	20,68	23,81	19,85	20,45
CHR	20,60	8,50	22,95	16,70	20,08	16,99		20,30
B(b)F	41,28	14,05	42,70	32,70	40,87	43,18	36,60	39,05
B(k)F	20,12	8,55	22,95	16,90	20,10	19,79	18,30	19,35
B(a)P	20,46	3,15	24,45	17,50	19,59	21,66	18,05	19,70
B(ghi)P	40,86	6,00	39,85	33,50	41,10	36,12	34,15	39,70
IP	20,58	6,10	27,41	16,40	19,89	21,52	18,30	19,25

Tableau 6. Moyenne des résultats (Etalon point bas)

ECART / VALEUR THEORIQUE INERIS (ETALON POINT BAS MMAET 374 (ng/ml))							
	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
PHE	-51%	21%	-19%	2%	-3%		-1%
FL	-52%	1%	-18%	-1%	-4%	-10%	-5%
PY	-57%	16%	-26%	8%	-7%	-4%	3%
B(a)A	-55%	17%	-19%	0%	15%	-4%	-1%
CHR	-59%	11%	-19%	-3%	-18%		-1%
B(b)F	-66%	3%	-21%	-1%	5%	-11%	-5%
B(k)F	-58%	14%	-16%	0%	-2%	-9%	-4%
B(a)P	-85%	20%	-14%	-4%	6%	-12%	-4%
B(ghi)P	-85%	-2%	-18%	1%	-12%	-16%	-3%
IP	-70%	33%	-20%	-3%	5%	-11%	-6%

Tableau 7. Ecart par rapport à la valeur INERIS (%) (Etalon point bas)

BLANC INERIS (ng/ml)																
Labo A		Labo B		Labo C		Labo D		Labo E		Labo F			Labo G			
MMaECO1/31		MMaECO1/27		MMaECO1/25		MMaECO1/26		MMaECO1/28		MMaECO1/30			MMaECO1/24			
INERIS	Labo A	INERIS	Labo B (2 analyses)	INERIS	Labo C	INERIS	Labo D (2 analyses)	INERIS	Labo E (3)	INERIS	Labo F (2 analyses)		INERIS	Labo G (2 analyses)		
PHE	1,11	-	0,93	< 5	1,65	< 2,5	1,43	< 0,005	2,1	0,57	1,54			0,79	< 1	< 1
FL	< 0,38	-	< 0,38	< 5	0,38	< 5	0,39	< 0,005	< 0,38	NQ	0,47	< 0,3	< 0,3	0,55	< 1	< 1
PY	< 0,18	-	< 0,18	< 5	0,21	< 2,5		< 0,005	< 0,18	NQ	< 0,18	0,12	0,12	< 0,18	< 1	1,2
B(a)A	< 0,12	-	< 0,12	< 5	< 0,12	< 2,5	< 0,12	< 0,005	< 0,12	NQ	< 0,12	0,09	0,1	< 0,12	< 1	< 1
CHR	< 0,06	-	< 0,06	< 5	0,2	< 2,5	0,13	< 0,005	< 0,06	NQ	< 0,06			< 0,06	< 1	< 1
B(b)F	< 0,1	-	< 0,1	< 5	0,24	< 5	0,29	< 0,005	< 0,1	NQ	< 0,1	< 0,3	< 0,3	< 0,1	< 1	< 1
B(k)F	< 0,05	-	< 0,05	< 5	0,1	< 2,5	0,11	< 0,005	< 0,05	NQ	< 0,05	< 0,2	< 0,2	< 0,05	< 1	< 1
B(a)P	< 0,05	-	< 0,05	< 5	0,07	< 2,5	< 0,05	< 0,005	< 0,05	NQ	< 0,05	0,1	0,09	< 0,05	< 1	< 1
B(ghi)P	< 0,06	-	< 0,06	< 5	< 0,06	< 5	< 0,06	< 0,005	< 0,06	0	< 0,06	< 0,3	< 0,3	< 0,06	< 1	< 1
IP	< 0,8	-	< 0,8	< 5	< 0,8	< 2,5	< 0,8	< 0,005	< 0,8	0	< 0,8	< 0,2	< 0,2	< 0,8	< 2	< 2
Date analyse		25/04/01		09/04/01		18/04/01		06-17/04/01		30/04/01		18/04/01			03/04/01	05/04/01

NQ : non quantifiable
incertitude analytique 5 %

Tableau 8. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS (Blanc INERIS)

EXTRAIT PREPARE PAR INERIS (ng/ml)																			
Labo A			Labo B			Labo C		Labo D			Labo E		Labo F			Labo G			
MMaECO1/40			MMaECO1/36			MMaECO1/34		MMaECO1/35			MMaECO1/37		MMaECO1/39			MMaECO1/33			
INERIS	Labo A (2 analyses)		INERIS	Labo B (2 analyses)		INERIS	Labo C	INERIS	Labo D (2 analyses)		INERIS	Labo E (2 analyses) *	INERIS	Labo F (2 analyses)		INERIS	Labo G (2 analyses)		
PHE	72,54	59,4	29,1	117,65	86,4	92,1	130,85	86,9	100,55	54,04	56,55	106,05	87,53	84,25			92,15	73,7	79,6
FL	123,95	57,6	60	182,525	153,3	148,9	196,05	142	173,6	100,39	104,88	175,85	148,57	131,3	154	157	135,55	98,7	120
PY	113,25	41,3	41	163,975	141	130	172,75	157	159,2	111,06	112,37	159,95	120,3	116,05	89,8	89,1	118,8	103	96,5
B(a)A	42,7			57,5	52,6	54	68	49,5	53,35	45,26	55,61	63,5	51,75	41,8	50,4	49,5	46	45,3	44
CHR	64,8			87,525	76,9	77,7	94,95	87,3	83,65	53,32	53,38	86,5	73,02	63,3			66,3	66,4	70
B(b)F	125,025	37	55,5	163,325	127,4	129,2	170,1	90,8	166,05	160,28	159,96	163,35	205,51	124,95	99,5	99,7	133,2	115	109
B(k)F	35,875	12,2	11,8	50,7	42	44,6	54,05	43,3	51	39,73	42,81	49,95	42,04	37	39,6	38,4	39,75	36,7	34,8
B(a)P	50,175	10,3	10,3	72,725	62,5	71,5	78,55	58,6	71,85	60,63	58,57	70,5	62,79	52,95	38,4	39	56,9	53,1	50,2
B(ghi)P	92,425	16,9	13	129,5	81,1	72,9	125,05	172	119,85	94,36	97,67	121,95	76,52	88,55	79,9	80,3	94,3	119	106
IP	100,9			125,4	73	66	130,9	112	127,9	139,97	147,4	124,9	30,02	82	55,8	53,6	88,6	57	60,8
Date analyse		25/04/01			09/04/01			18/04/01		06/04/01	17/04/01		30/04/01		18/04/01			03/04/01	06/04/01

* Incertitude analytique : 40 %

Tableau 9. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur donnée par l'INERIS (Extrait INERIS)

EXTRAIT PREPARE PAR INERIS (ng/ml)														
	Labo A		Labo B		Labo C		Labo D		Labo E		Labo F		Labo G	
	MMaECO1/40		MMaECO1/36		MMaECO1/34		MMaECO1/35		MMaECO1/37		MMaECO1/39		MMaECO1/33	
	INERIS	Moyenne de 2	INERIS	Moyenne de 2	INERIS	1 analyse	INERIS	Moyenne de 2	INERIS	Moyenne de 2	INERIS	Moyenne de 2	INERIS	Moyenne de 2
PHE	76,36	44,25	117,8	89,25	130,675	86,9	102,325	55,295	106,875	87,53	81,675		91,725	76,65
FL	133,5	58,8	187,15	151,1	200,775	142	180,8	102,635	183,775	148,57	128,45	155,5	137,025	109,35
PY	121,4	41,15	168,35	135,5	177,925	157	167,35	111,715	166,075	120,3	111,375	89,45	122,8	99,75
B(a)A	46,1	-	55,8	53,3	70,95	49,5	52,125	50,435	65,7	51,75	39,85	49,95	47,9	44,65
CHR	68,3	-	86,05	77,3	95,825	87,3	84,025	53,35	89,15	73,02	59,75		66,5	68,2
B(b)F	132,75	46,25	165,55	128,3	171,75	90,8	169,375	160,12	168,675	205,51	119,425	99,6	135,1	112
B(k)F	38,95	12	52,3	43,3	55,325	43,3	53,45	41,27	52,425	42,04	36,4	39	40,275	35,75
B(a)P	53,75	10,3	74,05	67	80,225	58,6	74,625	59,6	72,9	62,79	51,375	38,7	57,45	51,65
B(ghi)P	92,25	14,95	122,1	77	122,525	172	117,025	96,015	119,675	76,52	78,475	80,1	91,45	112,5
IP	100,9	-	125,4	69,5	130,9	112	127,9	143,685	124,9	30,02	82	54,7	88,6	58,9

Tableau 10. Moyenne des résultats (Extrait INERIS)

ECART / VALEUR THEORIQUE INERIS (EXTRAIT)							
	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
PHE	-42%	-24%	-33%	-46%	-18%		-16%
FL	-56%	-19%	-29%	-43%	-19%	21%	-20%
PY	-66%	-20%	-12%	-33%	-28%	-20%	-19%
B(a)A		-4%	-30%	-3%	-21%	25%	-7%
CHR		-10%	-9%	-37%	-18%		3%
B(b)F	-65%	-23%	-47%	-5%	22%	-17%	-17%
B(k)F	-69%	-17%	-22%	-23%	-20%	7%	-11%
B(a)P	-81%	-10%	-27%	-20%	-14%	-25%	-10%
B(ghi)P	-84%	-37%	40%	-18%	-36%	2%	23%
IP		-45%	-14%	12%	-76%	-33%	-34%

Tableau 11. Ecart par rapport à la valeur INERIS (%) (Extrait INERIS)

PARTICULES DE REFERENCE (ng/g)																
	Labo A							Labo B							Labo C	
	Blanc (4 essais)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Blanc 1	Blanc 2	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Blanc	Essai 1	
PHE	-	2420,5	1634	2097,4	2565,4	1772,9	1576,8	6,2	6,5	3679	3566	3784	3633	< 2,5	2160	
FL	-	2818,9	2664,8	2921,5	3194,3	2239,1	2497,1	< 5	< 5	7288	6754	7205	7906	< 5	4170	
PY	-	1923	1527,4	1850,8	2285,2	1524,3	1545,1	< 5	< 5	5333	5333	5187	5036	< 2,5	3470	
B(a)A	-							< 5	< 5	2033	1952	1852	1819	< 2,5	1620	
CHR	-	1356,1	1411,7	1265,6	1862	1273,2	1310	< 5	< 5	2547	2523	3017	3031	< 2,5	2230	
B(b)F	-	1380,3	1229,9	1305,2	1622,7	1096,4	1092,8	< 5	< 5	5258	5036	5035	5038	< 5	3620	
B(k)F	-	384,8	347,6	363,2	463,6	294,4	305,5	< 5	< 5	1628	1547	1600	1604	< 2,5	1260	
B(a)P	-	540,8	488,4	509,6	689,5	426,5	468,1	< 5	< 5	2415	2308	2377	2360	< 2,5	1400	
B(ghi)P	-							< 5	< 5	3172	2750	3196	2686	< 5	2900	
IP	-							< 5	< 5	2797	2808	3211	2868	< 2,5	3130	
Masse																
Date extraction	10-19/04/01	10/04/01	10/04/01	10/04/01	19/04/01	19/04/01	19/04/01	11/04/01	11/04/01	11/04/01	11/04/01	11/04/01	11/04/01	05/04/01	05/04/01	
Date analyse	25/04/01	25/04/01	25/04/01	25/04/01	25/04/01	25/04/01	25/04/01	17/04/01	17/04/01	17/04/01	17/04/01	17/04/01	17/04/01	18/04/01	23/04/01	

Tableau 12. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur de référence (I)

PARTICULES DE REFERENCE (ng/g)								
Labo D						Labo E		
	Blanc (4 essais)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Blanc	Essai 1	Essai 2
PHE	< 5	4524	4255	4662	4788	< 5	2370	2800
FL	< 5	5817	5509	5635	6021	< 5	4320	4900
PY	< 5	5237	5233	5155	4680	< 5	4220	4000
B (a)A	< 5	6794	6680	6560	6136	< 5	1270	1340
CHR	< 5	2731	2095	2476	2544	< 5	2310	2430
B (b)F	< 5	4757	4922	5511	4740	< 5	6500	7020
B (k)F	< 5	1877	2047	2132	1618	< 5	520	670
B (a)P	< 5	2499	2569	2515	2248	< 5	2310	2190
B (ghi)P	< 5	3583	3722	3661	3272	< 5	3680	3800
IP	< 5	3698	3900	3859	3564	< 5	2900	2840
Masse								
Date extraction	27/04/01	27/04/01	27/04/01	27/04/01	27/04/01	30/04/01	30/04/01	30/04/01
Date analyse	30/04/01	30/04/01	30/04/01	30/04/01	30/04/01	03/05/01	03/05/01	03/05/01

Tableau 12. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur de référence (II)

PARTICULES DE REFERENCE (ng/g)											
	Labo F						Labo G				
	Blanc 1	Blanc 2	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Blanc (3 essais)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
PHE							< 20	2620	2770	2280	3090
FL	0,06	0,06	8390	8560	7140	7160	< 20	5190	5030	4640	6050
PY	0,03	0,04	4730	4750	4180	4260	< 20	3920	4090	3390	4290
B(a)A	< 0,002	< 0,002	2420	2500	2110	2150	< 20	1680	1710	1440	1840
CHR							< 20	2680	2790	2300	2920
B(b)F	0,005	0,006	5070	5160	4370	4440	< 20	4080	4220	3490	4530
B(k)F	0,002	0,002	1970	1980	1710	1760	< 20	1315	1350	1110	1450
B(a)P	< 0,002	< 0,002	1960	1930	1680	1730	< 20	1750	1940	1380	1750
B(ghi)P	< 0,03	< 0,03	4270	4280	3420	3430	< 20	2330	2610	1940	2740
IP	< 0,02	< 0,02	2730	2730	2290	2390	< 20	1780	2130	1610	2150
Masse			30,25 mg		27,51 mg			50 - 100 mg			
Date extraction	12/04/01	12/04/01	14/04/01	14/04/01	14/04/01	14/04/01		05/04/01	05/04/01	05/04/01	05/04/01
Date analyse	12/04/01	12/04/01	18/04/01	18/04/01	18/04/01	18/04/01	05-06/04/01	09/04/01	09/04/01	13/04/01	13/04/01

Tableau 12. Résultats envoyés par les laboratoires ainsi que la valeur de référence (III)

PARTICULES DE REFERENCE (ng/g)									
	NIST	INERIS	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
		moyenne de 10	moyenne de 6	moyenne de 4	1 essai	moyenne de 4	moyenne de 2	moyenne de 4	moyenne de 4
PHE	4140,00	3870,00	2011,17	3665,50	2160,00	4557,25	2585,00		2690,00
FL	6450,00	7050,00	2722,62	7288,25	4170,00	5745,50	4610,00	5208,35	5227,50
PY	5250,00	6050,00	1775,97	5222,25	3470,00	5076,25	4110,00	2986,68	3922,50
B(a)A	2210,00	2280,00		1914,00	1620,00	6542,50	1305,00	2295,00	1667,50
CHR	3049,00	3130,00	1413,10	2779,50	2230,00	2461,50	2370,00		2672,50
B(b)F	6450,00	6570,00	1287,88	5091,75	3620,00	4982,50	6760,00	3173,34	4080,00
B(k)F	1910,00	1940,00	359,85	1594,75	1260,00	1918,50	595,00	1236,67	1306,25
B(a)P	2510,00	2600,00	520,48	2365,00	1400,00	2457,75	2250,00	1825,00	1705,00
B(ghi)P	4010,00	3880,00		2951,00	2900,00	3559,50	3740,00	3850,00	2405,00
IP	3180,00	3720,00		2921,00	3130,00	3755,25	2870,00	2535,00	1917,50

Tableau 13. Moyenne des résultats (Particules de référence)

ECART / VALEUR THEORIQUE NIST								
	INERIS	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G
	10 valeurs	6 valeurs	4 valeurs	1 valeur	4 valeurs	2 valeur	4 valeurs	4 valeurs
PHE	-7%	-51%	-11%	-48%	10%	-38%		-35%
FL	9%	-58%	13%	-35%	-11%	-29%	-19%	-19%
PY	15%	-66%	-1%	-34%	-3%	-22%	-43%	-25%
B(a)A	3%		-13%	-27%	196%	-41%	4%	-25%
CHR	3%	-54%	-9%	-27%	-19%	-22%		-12%
B(b)F	2%	-80%	-21%	-44%	-23%	5%	-51%	-37%
B(k)F	2%	-81%	-17%	-34%	0%	-69%	-35%	-32%
B(a)P	4%	-79%	-6%	-44%	-2%	-10%	-27%	-32%
B(ghi)P	-3%		-26%	-28%	-11%	-7%	-4%	-40%
IP	17%		-8%	-2%	18%	-10%	-20%	-40%

Tableau 14. Ecart par rapport à la valeur de référence (%)

ANNEXE 4

(6 pages)

Transparents présentés le 30 novembre à Montpellier



INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

PROGRAMME PILOTE NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP

Campagne de prélèvement
HAP
Montpellier
(Mai 2001)

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Objectifs :

- ☞ Comparaison entre différents appareils de prélèvement à bas et grand débit
- ☞ Étude sur la stabilité des HAP une fois le prélèvement effectué (cas des WE)

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Site de prélèvement :

- Site urbain (Près d'Arènes)
- Station fixe déjà utilisée par AIR LR à proximité d'une école
- Mesures complémentaires :
NO, NO₂, CO, SO₂, O₃,
BTX, PM 2.5 et PM 10

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Appareils de prélèvement :

- 2 DA 80 : PM 10 (30 m³/h)
gaz + particules Phase pilote
- 1 HVS INERIS : pas de coupure (18 m³/h)
gaz + particules ISO 12884/EPA TO 13A
- 1 PARTISOL : PM 10 (1 m³/h)
gaz + particules

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001



Résultats Montpellier 30 novembre 2001



INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

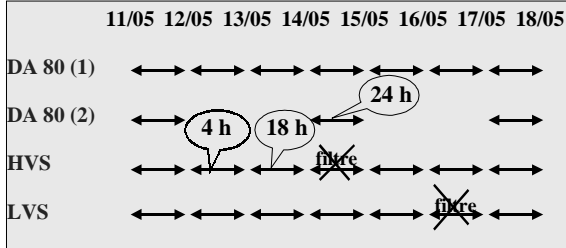
Essais réalisés :

- Étude de stabilité, 24 h de prélèvement, 48 h sur place (simulation des WE) : **2**
4 essais supplémentaires réalisés à l'INERIS (avril 2001)
- LVS/HVS, 24 h de prélèvement : **7**
dont : 1 de 8 h (pas utilisable, 12/05/01)
1 de 18 h

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



Essais réalisés :



Résultats Montpellier 30 novembre 2001

Méthode analytique :

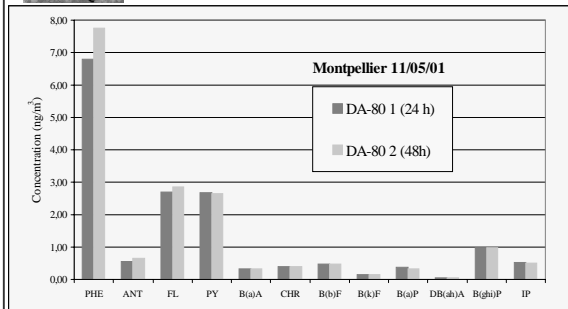
- Extraction :
Filtres (ASE) et mousses (soxhlet)
- Évaporation :
Turbovap (azote)
- Analyse :
HPLC/fluorescence

Résultats Montpellier 30 novembre 2001

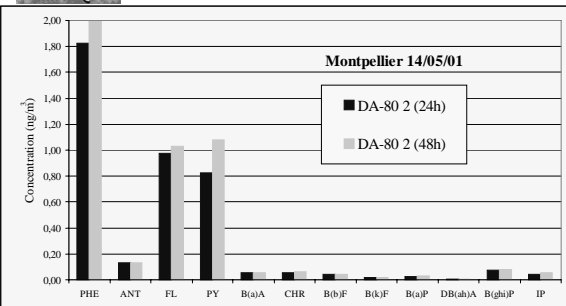
Stabilité des HAP après prélèvement :

- Pas des différences remarquables pendant la période de l'étude, mai 2001 (températures moyennes entre 21 et 26 °C)
- Pas de différence entre les composés gazeux et particulaires (filtre et mousses)

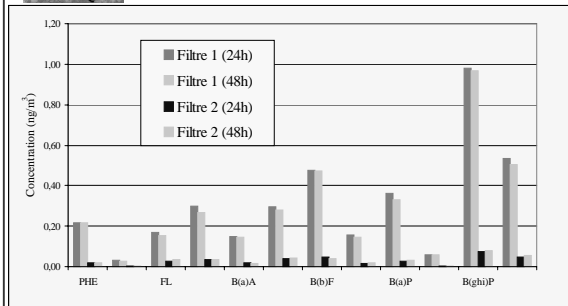
Résultats Montpellier 30 novembre 2001



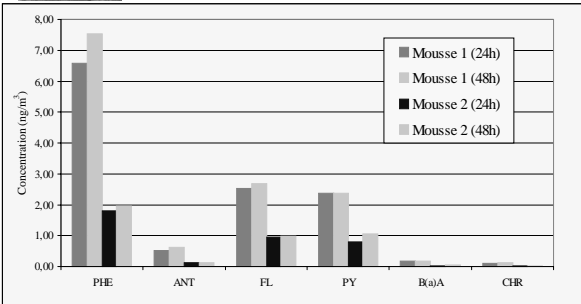
Résultats Montpellier 30 novembre 2001



Résultats Montpellier 30 novembre 2001



Résultats Montpellier 30 novembre 2001

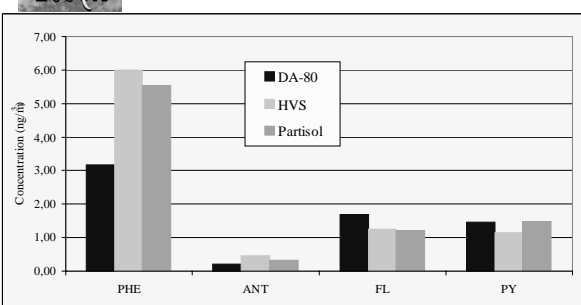


Résultats Montpellier 30 novembre 2001

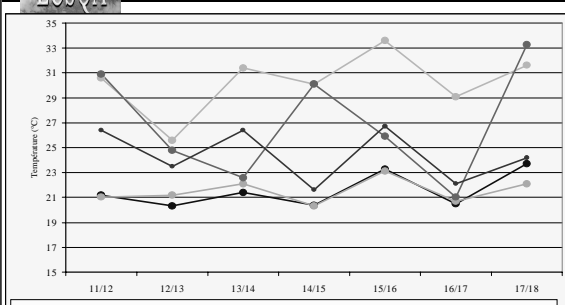
Comparaison entre appareils à haut et bas débit :

- HVS (pas coupure) et DA-80 (tête PM 10) / Partisol (Tête PM 10)
- Résultats des moyennes hebdomadaires
- Phase gazeuse : différence marquée pour le PHE (température interne DA-80)

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



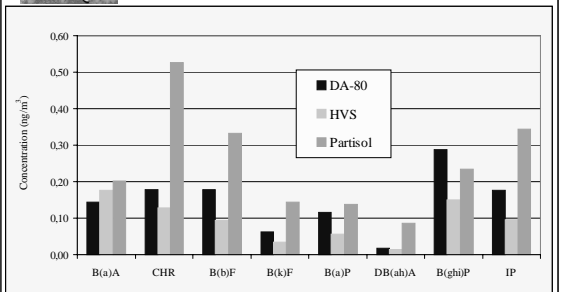
Résultats Montpellier 30 novembre 2001



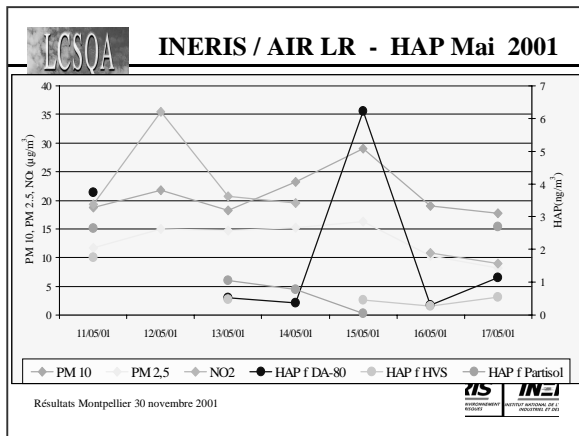
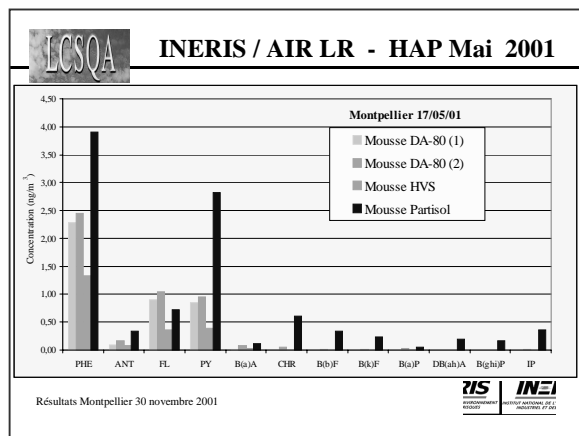
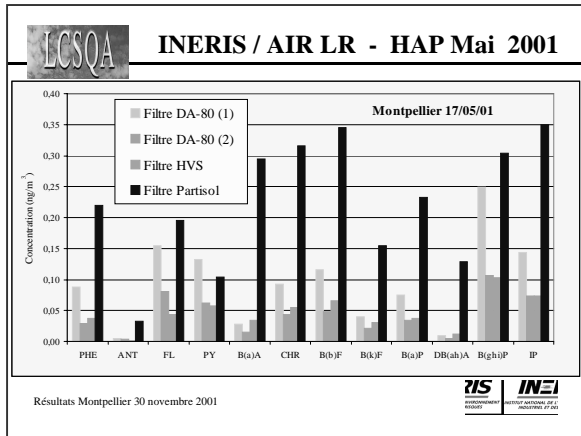
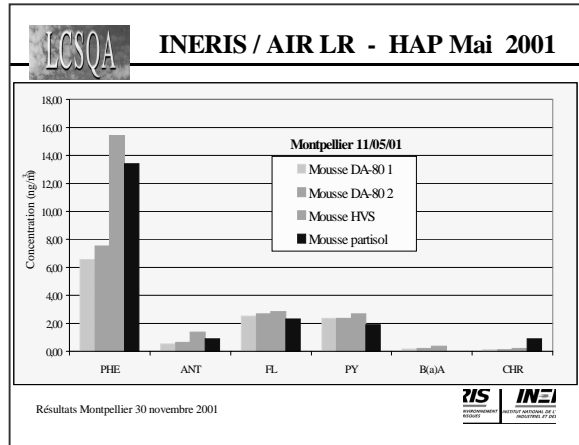
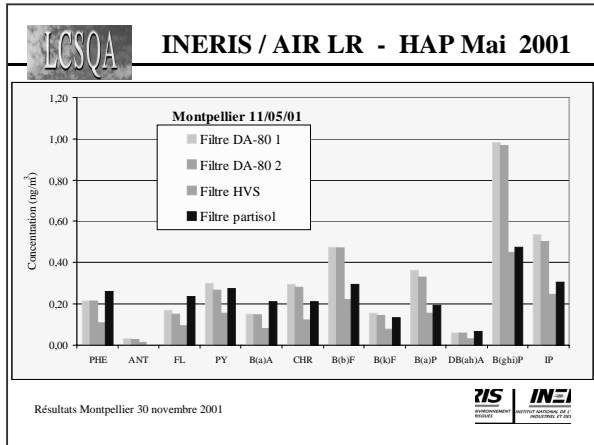
Résultats Montpellier 30 novembre 2001

- Phase particulaire : grande différence pour tous les appareils
- Différence très importante pour le partisol, de l'ordre de 2 fois supérieure
- Beaucoup de différences d'un jour à l'autre... (exemples du 11 et 17 mai)

Résultats Montpellier 30 novembre 2001



Résultats Montpellier 30 novembre 2001



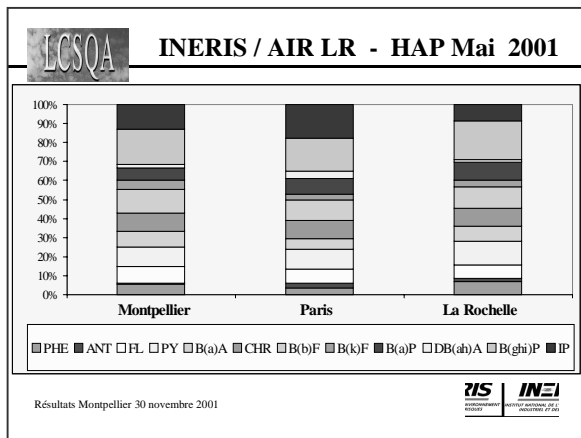
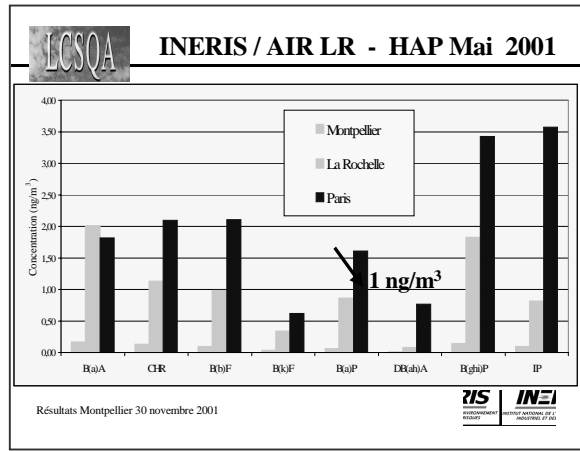
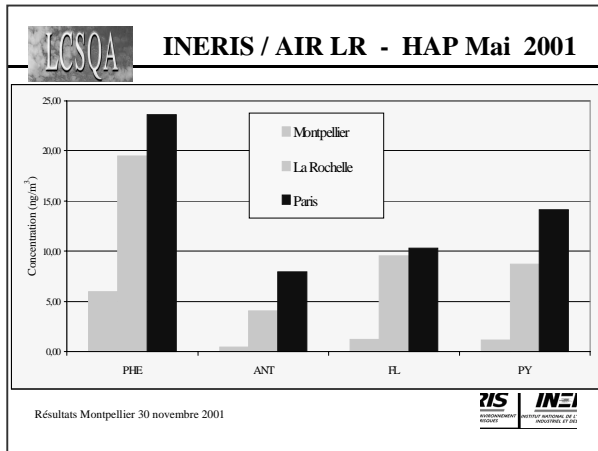
LCSQA INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Comparaison entre différentes villes :

- Concentrations (HVS : filtre + mousses) à Montpellier beaucoup plus faibles qu'à La Rochelle et à Paris (sites trafic)
- Profil des HAP (HVS : filtre) un peu plus semblable à celui de La Rochelle

Résultats Montpellier 30 novembre 2001

IS INEI



LCSQA INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Conclusion :

- ☞ Cas des WE : la phase pilote démarre (09/01) sans l'obligation de changer le filtre et les mousses pendant le WE
- ☞ Des essais complémentaires seront effectués cet été pour des températures > 26 °C

Résultats Montpellier 30 novembre 2001

RIS **INEI**

LCSQA INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Conclusion :

- ☞ Comparaison entre différents appareils : les températures internes du DA-80 semblent avoir une influence sur la phase gazeuse seulement
- ☞ Difficile à expliquer les différences trouvées il faut étudier différentes hypothèses (fumée de cigarette...)

Résultats Montpellier 30 novembre 2001

RIS **INEI**

LCSQA INERIS / AIR LR - HAP Mai 2001

Conclusion :

- ☞ Les concentrations rencontrées à Montpellier (site urbain) sont faibles et loin de la limite prévue dans la directive Européenne :

 $\longrightarrow 1 \text{ ng/m}^3 \longrightarrow 0.12 \text{ ng/m}^3$
- ☞ Profil automobile très atténué

Résultats Montpellier 30 novembre 2001

RIS **INEI**



Perspectives :

- ☞ Essais complémentaires à faire avec le partisol (équipement prévu en 2002)
- ☞ Essais à réaliser à des températures $> 26\text{ °C}$
- ☞ Comparer les résultats obtenus à Montpellier, La Rochelle et Paris en vue d'une publication

ANNEXE 5

(13 pages)

Information about B(a)P in ambient air from France

INERIS-DRC-2001-27568-AIRE n°317-Ele

INFORMATION ABOUT B(a)P IN AMBIENT AIR FROM FRANCE

Legislation

There is no legislation concerning PAH concentration in ambient air in France. However, “le Conseil Supérieur d’hygiène publique de France” the French National Health Council (1997) recommends the following values for **BaP** (they are based on the WHO guidelines) :

Limit value : **0.7 ng/m³** (annual mean of daily measurements)

Target : **0.1 ng/m³**

National standard

AFNOR X 43-025 (1988). “Qualité de l’air –Air ambiant– Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse” (Air Quality –Ambient air- Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Analysed by High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography).

In this standard method, the sampling procedure is not described and two analytical methods are proposed: HPLC and GC-FID. 7 PAH are analysed: benzo(a)anthracene, benzo(k)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, **benzo(a)pyrene**, dibenzo(ah)anthracene, benzo(ghi)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene. These are all heavy PAH and, therefore, mostly adsorbed in the particulate phase.

This standard does not give any information about QA/QC, uncertainties or detection limits

Ambient air monitoring network

Although today 39 air quality monitoring networks exist spread throughout France, only two of them measure routinely PAH : Paris and Lille.

Lille measures PAH since 1984. At the beginning, “Institut Pasteur de Lille” made sampling and analysis alone, but since 1994 “AREMA Lille métropole”, the air monitoring network from Lille works with them. “Institut Pasteur de Lille” makes analyses.

Paris measures PAH since 1987, and like Lille, at the beginning the “Laboratoire d’Hygiène de la Ville de Paris, LHVP” carried out alone these measurements, now, “AIRPARIF”, the air monitoring network from Paris works with them too, although “LHVP” makes analyses.

At present, there are four sampling sites in each city:

Sites in Lille	elevation/ground (m)	Category
Loos	5	Urban traffic
Lille-Fives	3	Urban, industrial
Marcq en Baroeul	3	Urban
Lille-Pasteur	2	Urban traffic
Sites in Paris	elevation/ground (m)	Category
Neully	2	Urban
Gennevilliers	10	Industrial
Auteuil	2	Urban traffic
Paris XIII	15	Urban

Table 1. Sampling sites in Lille and Paris

Sampling methods are :

	Lille	Paris
Sampler type	LVS (home made)	LVS (home made)
Sampling head	no	no
Flow rate		1.5 m ³ /h
Sample volume	6-9 m ³	30 m ³
Sampling period	168 hours (one week)	24 hours (every Tuesday)
Filter	Glass fibre (50 mm)	Glass fibre (47 mm)
Adsorbent	no	XAD-2 (3 g)

Table 2. Sampling methods in Lille and Paris

Analytical methods are :

	Lille	Paris
PAH measured	FL, B(b)F, B(k)F, B(a)P , B(ghi)P, IP	FL, PY, B(a)A, B(e)P, B(a)P , B(b)F, B(k)F, B(ghi)P, IP
Extraction	Reflux (cyclohexane, 50 ml)	Ultrasonic (dichloromethane)
Evaporation	Nitrogen	Rotavapor
Clean -up	Silica colon	no
Analyse	HPLC/FLUO	HPLC/FLUO
	Water/acetonitrile	Water/acetonitrile
Detection limit for B(a)P	1.33 ng/ml	0.02 ng/ml

Table 3. Analytical methods in Lille and Paris

!!! Only results for B(a)P are presented and without comments or interpretation.

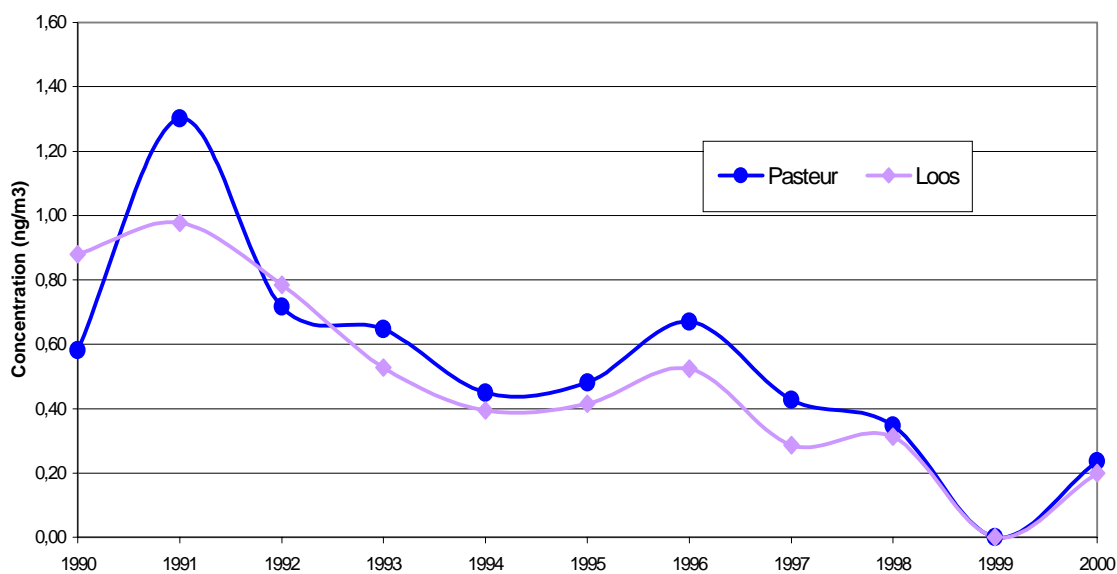
Below, some results from Lille.

Table 4 shows the annual mean concentrations of B(a)P from Lille since 1990 to 2000 in four sampling sites.

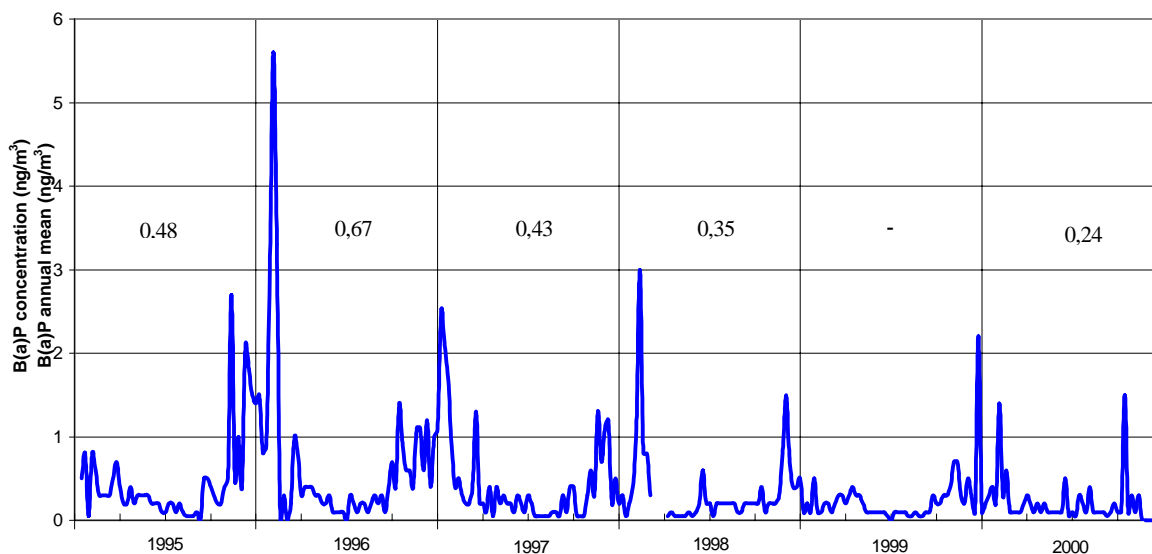
	Annual mean of B(a)P (ng/m ³)			
	Lille-Pasteur	Marcq en Bareoul	Loos	Lille-Fives
1990	0,58		0,88	
1991	1,30		0,98	
1992	0,72		0,78	
1993	0,65		0,53	
1994	0,45		0,39	
1995	0,48		0,41	
1996	0,67		0,52	0,53
1997	0,43	0,27	0,29	0,25
1998	0,35	0,24	0,31	0,26
1999	0,20	0,20	0,20	0,10
2000	0,24	0,15	0,20	0,14

Table 4. Annual mean of B(a)P in Lille

The following graphic shows the trends in B(a)P concentrations in two urban traffic sampling sites in Lille.



Graphic 1. Annual mean of B(a)P since 1990 to 2000 in two urban traffic sites in Lille



Graph 2. Seasonal variation of B(a)P in an urban traffic site since 1995 to 2000 in Lille

We can observe a long-term decrease of B(a)P levels in Lille (urban traffic site) and an evident influence of seasons on B(a)P concentrations: levels decrease in summer periods (graph 2).

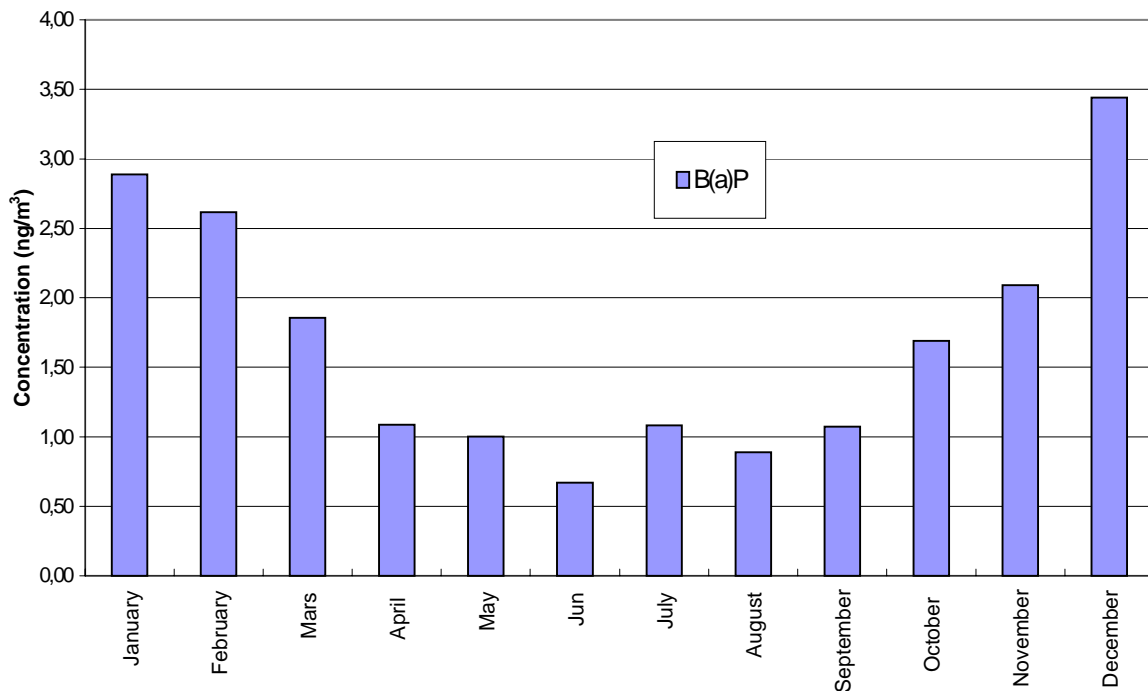
And some results from Paris:

Table 5 shows the annual mean concentrations of B(a)P calculated for 3 years (1996 to 1998) obtained in 2 different sites: Genevilliers and Paris XIII. We can observe that the values from Genevilliers (industrial site) are 5 times higher than those from Paris XIII (urban site).

Annual mean of B(a)P (ng/m ³)		
	Genevilliers	Paris XIII
1996 to 1998	2,00	0,4

Table 5. Annual mean of B(a)P in two different sites in Paris

Graph 3 shows the seasonal variation of B(a)P levels. Each value represents the monthly mean value calculated from Tuesday sampling during the 3 years cited. We can observe that like in Lille the minimum values are observed in summer time.



Graph 3. Seasonal variation of B(a)P in an urban site since 1996 to 1998 in Paris

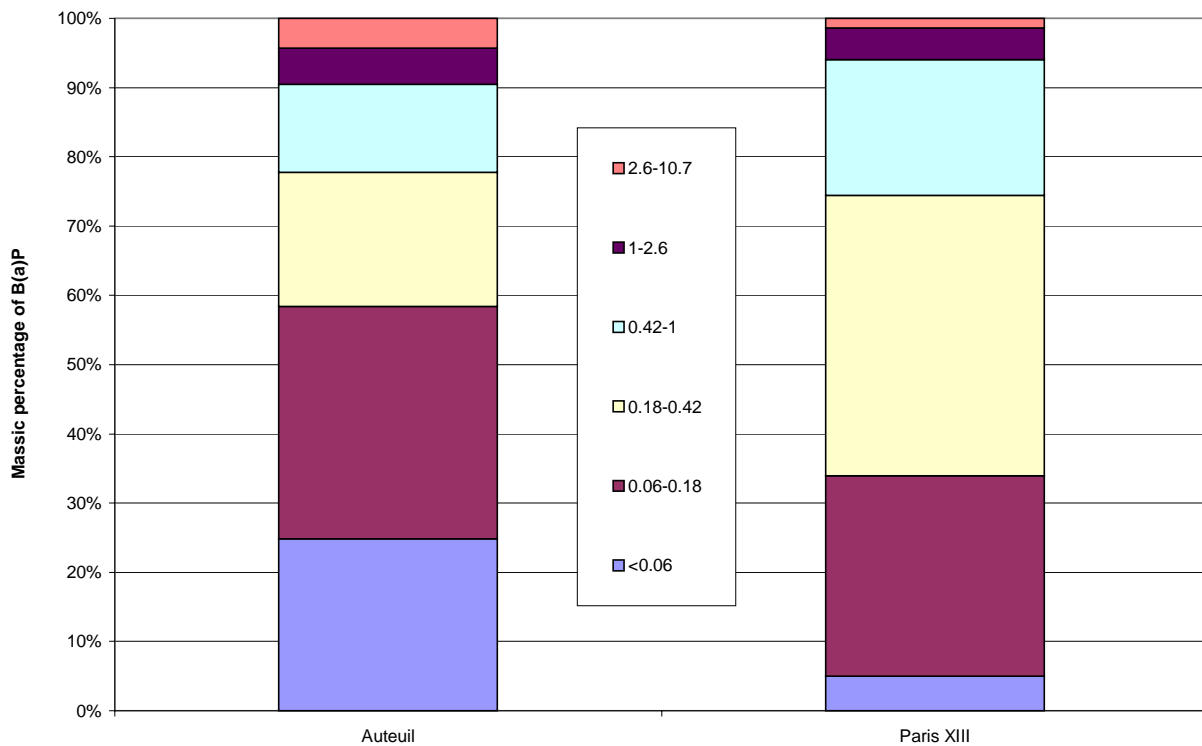
In addition to the routine analysis in Paris some supplementary studies have been carried out:

➤ In 1998, a study about sampling strategy was made. A daily measurement was compared with habitual measures (once a week, every Tuesday). The measurement were carried out in Paris XIII (urban site). Results are showed in table 6.

		Paris XIII	
		daily	weekly
BaP (ng/m ³)		0,28	0,36

Table 6. Comparison between annual means in the basis of daily and weekly data in Paris

➤ Another one about PAH size distribution was made at the same period but in two different sites (Paris XIII and Auteuil). Sampling was made with a 13 plates low-pressure impactor. Glass fibre filters were used for the collection of the particles.



Graph 4. B(a)P size distribution in two different sites in Paris

We can observe (graph 4) that only 5 % of PAH are associated to upper 2.6 μm particles.

The main fraction for the traffic site is the second one (0.06-0.18 μm) and the third one (0.18-0.42 μm) for the urban site. This results is consistent with the age of the particles, urban particles are older compared to these from sites close to traffic.

➡ Another study about PAH stability was made in summer at Paris XIII. 3 consecutive sampling was carried out at the same time. After that, one filter was conserved 8 days in a fridge (A), another one was left in the sampling system without protection (C) and the last one was left in the sampling system but covered with an aluminium foil (B). The results are showed in table 7.

A (ng/m^3)	B (ng/m^3)	Losses from B	C (ng/m^3)	Losses from C
0,09	0,07	22%	0,03	67%
0,06	0,05	17%	0,03	50%
0,14	0,12	14%	0,08	43%
0,11	0,1	9%	0,06	45%
0,25	0,11	56%	0,08	68%
0,15	0,1	33%	0,05	67%
0,1	0,1	0%	0,05	50%

Table 7. Stability of B(a)P after sampling, in Paris

We can observe losses about 50 % after 8 days in summer time.

INERIS works

The Ministry of the Environment with three partner organisations formed the Central Laboratory for Air Quality Monitoring (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air - LCSQA) :

The Douai School of Mines (Ecole des Mines de Douai)

The National Institute for the Industrial Environment and Risks (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques - INERIS)

The National Testing Laboratory (Laboratoire National d'Essais – LNE)

The general LCSQA's objectives are to promote, together with The Ministry of the Environment, the development of ways and means that will enable each air quality monitoring network to carry out its own mission, under conditions of satisfactory metrology, within reasonable limits, evaluation of equipment (analysers, calibrators...)

In this way, since 1997 INERIS makes some studies about PAH, to propose, to the air quality monitoring networks in France, a validated sampling and analytical method.

We have been a lot of studies in INERIS about PAH in ambient air since 1997:

To choice an extraction solvent (dichloromethane, toluene, hexane:ether, hexane:acetone)

To choice the optimum storage conditions

To compare different extraction methods (soxhlet, ASE)

To compare different sampling methods (HVS, LVS)

To study the reproducibility of samplings

The inter-laboratory precision studies

The intra-laboratory precision studies

We have chosen in INERIS the following sampling and analytical method:

	INERIS
Sampler type	HVS (Andersen or Digital)
Sampling head	PM10 for Digital sampler
Flow rate	Between 15 and 30 m ³ /h
Sample volume	300 - 700 m ³
Sampling period	24 hours
Filter	Quartz fibre (110 and 150 mm)
Adsorbent	PUF

Table 8. INERIS's sampling method

Analytical method is :

	INERIS
PAH measured	NAP, ACE, AC, FLN, PHE, ANT, FL, PY, B(a)A, CHR, B(b)F, B(k)F, B(a)P , B(e)P, DB(ah)A, B(ghi)P, IP
Extraction	ASE for filters and soxhlet for PUF (dichloromethane)
Evaporation	Nitrogen
Clean -up	no
Analyse	HPLC/FLUO-UV (9 different excitation/emission steps)
	Water/acetonitrile
Detection limit for B(a)P	0.4 ng/ml

Table 9. INERIS's analytical method

This choice was made in function of the results obtained from different studies carried out in INERIS laboratory and in field campaigns.

Some results are showed below (only results for B(a)P are presented) :

➡ Stability of B(a)P (laboratory study).

A standard solution containing 125 ng of B(a)P was injected in some quartz fibre filters. These filters were conserved at 4 °C and extracted at different times : after 24 hours, after 48 hours, after 96 hours, after 1 week and after 2 weeks. 3 tests were carried out for each different time.

Results show losses about 20 % after 2 weeks.

		24h	48h	96h	1 week	2 week
B(a)P	ng of B(a)P	123,9	114,1	110,5	102,7	98,9
	recovery	99%	91%	88%	82%	79%

Table 10. Stability of B(a)P, an INERIS laboratory study

➤ Comparison between ASE and soxhlet extraction (laboratory study)

About 30 mg of Certified reference material (urban dust standard reference material 1649a) from NIST were extracted with dichloromethane, in an ASE and a soxhlet extractor.

8 to 10 extractions were made with each different extractor.

We can show in table 6 results obtained for B(a)P :

	ASE (dichloromethane)			Soxhlet (dichloromethane)		
	mean (µg/g)	Dispersion coefficient	bias to NIST value	mean (µg/g)	Dispersion coefficient	bias to NIST value
B(a)P	2,6	11%	4%	3,9	30%	59%

Table 11. B(a)P results for soxhlet/ASE comparison study

The best result was obtained for ASE extraction.

➤ Comparison between two HVS systems (field study)

Particles were collected onto a quartz fibre filter (110 mm) and the volatile compounds were trapped by two cylindrical plugs of polyurethane foam (PUF) located behind the filter. The flow rate was quite 17 Nm³/h.

Samplers were carried out in an urban site in August 1999 in Paris (Paris XIII site, see table 1).

		HVS 1	HVS 2
		B(a)P (ng/m ³)	
8 hours	(04/08/99)	0,1	0,14
	(06/08/99)	0,2	0,13
24 hours	(05/08/99)	0,17	0,15
	(09/08/99)	0,07	0,06

Table 12. Comparison between two identical HVS in Paris 1999.

Table 12 shows results obtained for B(a)P at two different sampling times, 24 and 8 hours. A good agreement is observed between two samplers.

Another experience was carried out in La Rochelle (France) in October 2000. The precedent HVS sampler was compared to a DA-80 DIGITEL system. Particles were collected onto a quartz fibre filter (110 mm for HVS and 150 mm for DIGITEL) and the volatile compounds were trapped by two cylindrical plugs of polyurethane foam (PUF) located behind the filter (same system for two different samplers). The flow rate was quite 17 Nm³/h for two samplers. A TSP head was used with DIGITEL system. 24 hours samplers were made.

Results are showed in table 13.

		HVS	DIGITEL (TSP)
		B(a)P (ng/m ³)	
24 hours	(02/10/00)	0,3	0,34
	(03/10/00)	1,17	0,67
	(04/10/00)	1,26	0,55
	(05/10/00)	0,72	0,62

Table 13. Comparison between two different HVS systems in La Rochelle 2000

Results are varied and not satisfactory, supplementary experiences are necessary.

➡ Comparison between LVS and HVS systems (field study)

The first study was carried out in 1999 at Paris. The LVS used by LHVP (see table 2) was compared to HVS for INERIS. Results are showed below.

		HVS	LVS
		B(a)P (ng/m ³)	
24 hours	(04/08/99)	0,07	0,04
	(10/08/99)	0,06	0,02

Table 14. Comparison between HVS and LVS samplers in Paris

A difference about 50 % was observed.

Another study was made in 2000 to try to explain this difference. The field study was carried out in La Rochelle and a commercial LVS (PARTISOL) was compared to a one HVS and one DIGITEL.

The flow rate of PARTISOL apparatus was quite 1 Nm³/h, and a 96 hours sample (4 days) was made. A PM 10 head was used.

Table 15 shows results obtained for PARTISOL quartz fibre filter (47 mm) and the mean of 4 days samplers for HVS and DIGITEL.

	HVS	DIGITEL (TSP)	PARTISOL (PM 10)
B(a)P (ng/m ³)	0,86	0,55	0,35

Table 15. Comparison between HVS and LVS samplers in La Rochelle.

The supplementary studies are necessary again.

➡ Intra-laboratory studies

Intra laboratory studies are carried out currently in INERIS, about : recovery, blanks, detection limits....

For each study about 8 or 10 experiences are made.

Some results are showed below:

		Mean (µg/g)	Standard deviation	Dispersion coefficient	Confidence interval (at 95 %)	NIST value (µg/g)	Bias to NIST value
B(a)P	ASE	2,60	0,29	11%	0,17	2,509 +/- 0,087	4%
	Soxhlet	3,98	1,20	30%	0,79	2,509 +/- 0,087	59%

Table 16. Intra-laboratory study about recovery (INERIS)

Dichloromethane was used as extraction solvent, and reference material was : urban dust standard reference material 1649a from NIST. The best results are obtained with the ASE extractor (see table 16).

Dispersion coefficient is : $\frac{\sigma}{m}$

With :

σ : standard deviation

m : mean

As a new fluorescence detector arrived to INERIS in 2000; laboratory blanks have been made again. Results are showed in table 17. Results for PUF adsorbent are pending.

		Filter Blank (ng/ml)	PUF Blank (ng/ml)
B(a)P	ASE	< 0,14	pending
	soxhlet	< 0,14	pending

Table 17. Laboratory blanks for Filters and PUF

➡ Inter-laboratory studies

One inter-laboratory study was made between “LHVP” and INERIS in 2000.

Reference material (NIST 1649a urban dust) and a standard solution prepared by “LHVP” sent to INERIS. Each laboratory carried out extractions of NIST reference material with their own analytical method.

Results are showed below:

		Theoretical value	INERIS Mean	LHVP Mean	INERIS Dispersion coefficient	LHVP Dispersion coefficient	INERIS Bias to theoretical value	LHVP Bias to theoretical value
B(a)P	Standard solution	197,4 ng/ml	204,6 ng/ml		0,3%		4%	
	NIST	2,509 µg/g	2,53 µg/g	2,54 µg/g	4%	9%	1%	1%

Table 18. Inter-laboratory study between INERIS and LHVP

Good results were obtained for B(a)P.

In Progress

We start PAH measurements in France this year (September), as a pilot program, and in nine air quality monitoring networks with associated laboratories.

The objectives of this pilot phase are :

- to know concentrations level in different sites in France
- to elaborate a validated monitoring strategy
- to choose a good sampling and analytical methods
- to quantify uncertainties
- to evaluate costs

In function of first results, after one year work, we will be able to propose a field validated sampling and analytical method to be implanted in the 39 Air Quality Monitoring Networks spread throughout France. And then, we will be able to apply the future daughter directive about PAH.

An inter-laboratory campaign was made in April between 8 laboratories participating to the pilot phase. Reference material (NIST), standard solutions and extracts from NIST material prepared in INERIS were sent to the laboratories.

Results are arriving to INERIS at this moment and I think that it will be possible to show them in the next meeting of the project team in June.

Bibliography

Information for Paris obtained from :

M. Alain PERSON (LHVP)

Mme. Hélène MARFAING (AIRPARIF)

Information for Lille obtained from :

M. Patrick THOMAS (Institut Pasteur de Lille)

Mme. Isabelle SAGNIER (AREMA Lille Métropole)

INERIS (LCSQA) internal reports :

V. Tatry (1997) Hydrocarbures aromatiques polycycliques

V. Tatry (1998) Hydrocarbures aromatiques polycycliques

V. Tatry, N. Bocquet, E. Leoz, M. Marlière, R. Dujardin (1999) Hydrocarbures aromatiques polycycliques

E. Leoz-Garziandia (2000) Hydrocarbures aromatiques polycycliques

A. Person, B. Lopez and P. Masclat (1987). Méthodes de mesure dans l'environnement des polluants non réglementés d'origine automobile. *Pollution Atmosphérique*, décembre 1987, 225-235.

P. Thomas and C. Voisin (1993). Huit années de mesures des métaux lourds dans l'atmosphère de l'agglomération Lilloise. *Pollution Atmosphérique*, juillet-septembre 1993, 89-97.

E. Leoz-Garziandia, V. Tatry and P. Carlier (2000). Sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH in diesel exhaust and ambient air. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 20, 245-258.

ANNEXE 6

(11 pages)

Compte rendus des réunions du groupe CEN TC/WG 21
Ambient air – Measurement method for Benz(a)pyren

INERIS-DRC-2001-27568-AIRE n°269-Ele (Munich)

INERIS-DRC-2001-27568-AIRE n°494-Ele (Paris)

INERIS-DRC-2001-27568-AIRE n°743-Ele (Londres)

**RELEVÉ DE DECISIONS
CEN/TC 264 "QUALITE DE L'AIR"**

Groupe de travail	ad hoc	Titre	HAP
--------------------------	--------	--------------	-----

Réunion du 9 et 10 avril 2001 à Munich

PROGRAMME DE TRAVAIL

THÈME	Documents de référence	Date
Measurement method for PAH (B(a)P)		Avril 2001

Secrétariat	NOM : Karl Heinz EICKEL	Société : VDI Düsseldorf
	ADRESSE : Kommission Reinhaltung der Luft, (KRdL) im VDI und DIN, Normenausschuss, postfach 10 11 39, D-40002 DUSSELDORF	
E-mail	eickel@vdi.de	

Animateur	NOM : Reinhard. NIESSNER	Société : TU Munich
	ADRESSE : TU Munich, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Marchioninstr. 17, 81377 MUNICH	
E-mail	r.niessner@ws.chemie.tu-muenchen.de	

PARTICIPATION

Rapporteur français	Eva LEOZ-GARZIANDIA	INERIS
Participants	Dagmar KALLWEIT	UBA
	Dieter GLATKE	NRW LUA
	Mr. GREENTZNACHER	UMEG
	Mr. DULSON	Koln
	Mr. NIEBERGALL	Leipzig
	Oliver GANS	UBAVIE
	Edoardo MENICHINI	Instituto de sanita
	Mike WOODFIELD	AEA Technology
	Teresa BOMBOI-MINGARRO	Instituto de salud Carlos III
	Mr. SHEUMED	BSI
	M. HOUTZAGER	TNO
	Mr. BACKER	ECN
	P. COLEMAN	BSI
	Mr. MANO	NILU

PROCHAINES REUNIONS

DATE	LIEU
11 et 12 juin	INERIS
5 et 6 novembre	BSI

Faits marquants/Décisions

Il s'agissait de la toute première réunion, donc, de définir le champ d'intervention du groupe et son programme de travail.

Après présentation de chaque membre du groupe, un tour de table a mis en évidence les différences existantes entre chaque pays pour la mesure des HAP dans l'air ambiant, aussi bien sur la méthode de prélèvement (faible ou haut débit, prélèvement de la phase particulaire et/ou gazeuse, périodicité...) que sur la méthode analytique (GC-MS, GC-FID, HPLC...).

Seulement en Italie la mesure des HAP est obligatoire par décret de loi. Dans d'autres pays seulement certaines villes font la surveillance des HAP et dans d'autres elle ne se fait que ponctuellement lors de campagnes de prélèvement très précises.

Mike Woodfield, en tant qu'animateur du groupe de travail Européen HAP, a ensuite présenté les recommandations qui seront données à la Commission Européenne dans le « position paper » :

Définition d'une concentration limite, dans l'air ambiant, pour le B(a)P, inférieure à 1 ng/m^3 .

Ce choix a été effectué sur une base purement sanitaire (association de l'exposition aux HAP dans l'air ambiant avec le cancer de poumon) et le B(a)P a été choisi en tant que bon représentant de la cancérogenèse du mélange des HAP (il représenterait à lui tout seul, 40 % de la cancérogenèse du mélange HAP total).

Cette concentration limite devrait être comprise entre 0.5 et 1 ng/m^3 , donnée dans des conditions ambiantes, en tant que moyenne annuelle et dans la fraction PM10. Cette valeur devrait être revue après 5 ans, et elle devrait entrer en force en 2010.

La fraction PM10 a été choisie dans une perspective inhalation/déposition dans les voies respiratoires.

Ensuite, au cours de la réunion les résolutions suivantes ont été prises :

Résolution 1

Acceptation des recommandations du groupe de travail HAP comme base pour la rédaction d'une norme européenne.

Résolution 2

Les membres du groupe sont tenus d'envoyer avant le 1^{er} mai tous les renseignements existants sur les HAP dans chaque pays : méthode de prélèvement utilisé, volume d'air prélevé, méthode d'analyse utilisée, solvant d'extraction, limites de quantification... concentrations moyennes dans les différents sites sous surveillance, ainsi que toute autres renseignements complémentaires.

Résolution 3

Les membres du groupe portent sa préférence sur un prélèvement moyen ou fort débit, pendant 24 heures, dans la fraction PM 10 sur des filtres en fibre de quartz ou de verre, avec deux méthodes analytiques différentes : HPLC et GC-MS.

Résolution 4

La norme aurait la forme suivante : une norme avec une description détaillée de la méthode de prélèvement avec des annexes normatifs décrivant des méthodes analytiques alternatives.

Résolution 5

L'utilisation des matériaux de référence sera discuté ultérieurement dans une optique d'assurance et de control qualité.

Résolution 6

Le besoin des validations au laboratoire et sur le terrain ont été mis en évidence. Le planning de travail adopté par le WG 14 pourrait être utilisé comme model.

Un sous-groupe a été crée pour préparer des recommandations ainsi que le programme des essais. Les membres de ce sous groupe sont : l'animateur et le secrétaire du groupe (R. Niessner et K. H. Eickel), K. Niebergall, P. Coleman, E. Menichini, T. Bomboi, E. Leoz et M. Houtzager.

Résolution 7

Accord unanime sur le changement du groupe ad-hoc en groupe de travail du CEN TC 264. Sous le titre : « Reference method for the determination of B(a)P in ambient air » et avec comme objectif de décrire dans une norme européenne une méthode validée de prélèvement et analyse pour le B(a)P, laquelle pourra être utilisée comme méthode de référence dans la directive fille respectives à la directive européenne (96/62/EC).

Résolution 8

Le planning de travail pour les validation sur le terrain a été établie :

achat de 4 appareils de prélèvement

4 sites de prélèvement

coût : 220 K€

le programme sera précisé par le sous groupe, lors de sa prochaine réunion

Résolution 9

Le calendrier prévu est résumé de la façon suivante :

2001 : Création du groupe de travail CEN TC 264 et du mandat
 Réalisation d'une pré-campagne et des essais en laboratoire

- 2002 : Acceptation du contrat de la communauté Européenne
 Résultats de la pré-campagne, rapport
 Achat des appareils de prélèvement
- 2003 : Essais sur le terrain
 Rédaction de la norme (draft)
- 2004 : circulation du document pour les commentaires techniques
 Dépôt du document au CEN
- 2006 : vote final.

En ce qui concerne la résolution numéro 2, les documents concernant la surveillance des HAP en France seront envoyés en temps et en heure. Un questionnaire a ce sujet avait déjà été envoyé par le groupe de travail HAP à tous les pays membres. Le rapport préparé à l'époque sera envoyé, avec des résultats complémentaires des travaux qui ont été réalisés sur les HAP en 2000, au sein du LCSQA et en collaboration avec les Associations de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

**RELEVÉ DE DECISIONS
CEN/TC 264 "QUALITE DE L'AIR"**

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

Réunion du 11 et 12 juin 2001 à Paris

PROGRAMME DE TRAVAIL

THÈME	Documents de référence	Date
Measurement method for PAH (B(a)P) Réunion du sous groupe (project team) chargé de préparer le programme des validations sur le terrain		Juin 2001

Secrétariat	NOM : Karl Heinz EICKEL	Société : VDI Düsseldorf
	ADRESSE : Kommission Reinhaltung der Luft, (KRdL) im VDI und DIN, Normenausschuss, postfach 10 11 39, D-40002 DUSSELDORF	
E-mail	eickel@vdi.de	

Animateur	NOM : Reinhard. NIESSNER	Société : TU Munich
	ADRESSE : TU Munich, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Marchioninstr. 17, 81377 MUNICH	
E-mail	r.niessner@ws.chemie.tu-muenchen.de	

PARTICIPATION

Rapporteur français	Eva LEOZ-GARZIANDIA	INERIS
Participants	T. BOMBOI-MINGARRO	Instituto de salud Carlos III (Spain)
	P. COLEMAN	BSI (UK)
	K. H. Eickel (secrétaire)	VDI (Germany)
	O. GANS	UBAVIE (Austria)
	S. GARCIA DOS SANTOS-ALVES	Instituto de salud Carlos III (Spain)
	M. HOUTZAGER	TNO (Netherlands)
	E. MENICHINI	Instituto de sanita (Italy)
	K. NIEBERGALL	Leipzig (Germany)
	R. NIESSNER (animateur)	TU Munchen (Germany)
	K. SAUNDERS	Keris Ltd (UK)

PROCHAINES REUNIONS

DATE	LIEU
5 et 6 novembre	BSI (UK)
22 et 23 avril (project team)	Instituto de salud Carlos III (Spain)

FAITS MARQUANTS/DECISIONS

Il s'agissait de la première réunion du sous groupe (project team) chargé de réfléchir à la faisabilité des essais de validation et de préparer le programme d'action ; aussi bien pour des campagnes de comparaison intra et inter laboratoires, que des essais sur le terrain.

Les discussions ont démarré sur le contenu des contributions envoyées par chaque pays sur les différentes méthodes de prélèvement et analyse pour le B(a)P utilisées dans chaque pays. Elles se sont particulièrement centrées sur :

La technique d'analyse : HPLC ou GC/MS

Les solvants d'extraction : toluène ou dichlorométhane

La technique d'extraction : soxhlet, ultrasons, ASE, micro-ondes

Durée du prélèvement

Méthodes de prélèvement : PM10, haut ou bas volume

Supports de prélèvement : filtres en fibre de verre ou de quartz

Matériau de référence : particules NIST urban dust ou autres

Ensuite, au cours de la réunion les résolutions suivantes ont été prises :

Résolution 1

Les membres du « project team » proposent de suivre le rapport provisoire du WG 14 sur le Pb, le Cd et As comme base pour préparer les essais de validation au laboratoire et sur le terrain. Néanmoins la partie référant aux essais d'intercomparaison au laboratoire sera adaptée en fonction des propositions spécifiques du WG HAP. (voir résolutions 2 et 3).

Résolution 2. Essais de laboratoire

Les membres du « project team » proposent que les pays participants aux campagnes de validation sur le terrain participent aussi aux essais de laboratoire. Ces essais porteront sur :

Filtres de prélèvement (pureté et qualité des blancs)

Solvants d'extraction (pureté)

Méthode d'extraction (méthode normalement utilisée dans chaque laboratoire)

Calcul des taux de récupération à l'aide des particules de référence

Utilisation du ratio B(e)P/B(a)P (comme contrôle)

Test sur la durée de stockage (température, durée...)

Les pays participants sont : Allemagne, Autriche, Espagne, France, Italie, Pays Bas, Royaume Uni

Date : du 10/01 au 03/02. Les essais seront financés par les pays participants.

Le rapport des essais de laboratoire sera envoyé au secrétariat le 31 mars 2002.

Résolution 3. Validation sur le terrain

Les pays participants aux essais de laboratoire à l'exception de l'Italie participeront aux campagnes de validation sur le terrain. Les campagnes se feront deux par deux, selon la série suivante et avec les méthodes analytiques suivantes :

Espagne (GC/MS) et Royaume Uni (GC/MS)

France (HPLC/Fluo) et Pays bas (HPLC/Fluo)

Autriche (GC/MS) et Allemagne (HPLC/Fluo)

Quatre appareils de prélèvement seront utilisés : 2 HVS PM 10 type Andersen et 2 DA 80 de chez Digital.

20 paires de mesures seront réalisées. 3 mois de prélèvement et 3 mois d'analyse et de rédaction du rapport ont été prévus.

Les campagnes démarreront vers septembre 2002, une fois que le contrat entre le CEN et la Communauté Européenne aura été signé, et que l'argent aura été reçu.

Résolution 4. Recommandations

Les recommandations suivantes ont été données :

Lors des essais de validation sur le terrain, les deux méthodes chromatographiques doivent être étudiés : HPLC/ Fluo et GC/MS

Le toluène et le dichlorométhane devront être étudiés en tant que solvants d'extraction

L'extraction devra être effectuée par soxhlet ou par ultrasons mais à la demande de certains pays l'ASE et le micro-onde seront aussi testés afin de pouvoir les inclure dans la méthode

Des filtres en fibre de quartz ou de verre pourront être utilisés

Une limite de détection de 0.02 ng/m^3 de B(a)P a été demandée par le groupe de travail Européen qui a rédigé le « position paper ». Un volume d'air prélevé d'environ 500 m^3 est nécessaire afin d'atteindre ce limite.

Des matériaux de référence devront être utilisés pour les essais de laboratoire.

**RELEVÉ DE DECISIONS
CEN/TC 264 "QUALITE DE L'AIR"**

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

Réunion du 05 et 06 novembre 2001 à Londres

PROGRAMME DE TRAVAIL

THÈME	Documents de référence	Date
Measurement method for PAH (B(a)P)		Novembre 2001

Secrétariat	NOM : Karl Heinz EICKEL	Société : VDI Düsseldorf
	ADRESSE : Kommission Reinhaltung der Luft, (KRdL) im VDI und DIN, Normenausschuss, postfach 10 11 39, D-40002 DUSSELDORF	
E-mail	eickel@vdi.de	

Animateur	NOM : Reinhard. NIESSNER	Société : TU Munich
	ADRESSE : TU Munich, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Marchioninstr. 17, 81377 MUNICH	
E-mail	r.niessner@ws.chemie.tu-muenchen.de	

PARTICIPATION

Rapporteur français	LEOZ-GARZIANDIA Eva	INERIS
Participants	BOMBOI-MINGARRO Teresa	Instituto de salud Carlos III
	BROWN Richard J.C.	NPL
	COLEMAN Peter	BSI
	CREUTZNACHER Harald	UMEG
	DULSON Wilfried	Koln
	GANS Oliver	UBAVIE
	GARCIA DOS SANTOS Saul	Instituto de salud Carlos III
	GLATKE Dieter	NRW LUA
	HAFKENSCHIED Theo	NMI
	HOUTZAGER Marc	TNO
	MANO Stein	NILU
	MENICHINI Edoardo	Instituto de sanita
	NIEBERGALL Knut	Leipzig
	PEREZ-BALLESTA Pascual	JRC
	SAUNDERS Kevin	NPL

PROCHAINES REUNIONS

DATE	LIEU
22 et 23 avril	Instituto de salud Carlos III (Spain)

FAITS MARQUANTS/DECISIONS

Il s'agissait de la première réunion officielle du groupe WG 21 (résolution 281 du CEN/TC 264).

Après un tour de table pour accueillir des nouveaux venus au sein du groupe, le compte rendu de la réunion de Paris a été présenté et accepté par le groupe.

M. Dulson a fait un point sur l'avancement du groupe ISO/TC 146/SC 3/WG 17 (PAH). Le « draft » de la norme ISO/CD 16362 (HPLC method) a été envoyée aux pays membres pour commentaires. Seulement neuf pays ont répondu, dont 4 avec quelques commentaires. Les commentaires seront inclus dans le prochaine « draft » (décembre 2001) qui sera à nouveau envoyés aux pays pour le vote.

Le secrétaire a informé que le mandat de la Communauté Européenne a bien été accepté mais qui n'a pas encore été reçu au sein du CEN. L'acceptation du mandat ne sera sûrement pas confirmé avant la fin 2001.

Une discussion a ensuite démarré sur un document envoyé par M. Houtzager sur la méthode HPLC-fluo et un autre envoyé par M. Gans sur la GC/MS. Cette discussion s'est avérée prématurée et compte tenu de la durée limitée de la réunion, il a été demandé aux membres de lire attentivement ces documents et d'envoyer leurs commentaires par mail avant a prochaine réunion.

La discussion s'est ensuite orientée vers la campagne d'inter comparaison, voir résolutions 5, 6 et 7.

Au cours de la réunion les résolutions suivantes ont été prises :

Résolution 1.

Les recommandations du « project team » (voir résolution 4 du compte rendu de la réunion du 11 et 12 juin à Paris) pour la préparation de la campagne d'inter comparaison entre laboratoires ont été acceptées en tant que base pour les discussions à venir.

Résolution 2.

Les membres du groupe considèrent : faisable, la mesure de la valeur limite de 1 ng/m^3 de B(a)P dans la phase particulaire, avec une incertitude (intervalle de confiance de 95%) inférieure à 50 %. Ces valeurs seront spécifiées dans la prochaine directive fille. Dans le cas où une valeur limite plus faible ou une incertitude plus faible soient retenues, la faisabilité devra être reconsidérée.

Résolution 3.

En fonction de la résolution 2, le groupe définit la gamme de concentrations de travail entre 0.1 et 10 ng/m^3 de B(a)P. Cette résolution a suscité beaucoup de polémique parce qu'elle remet en cause la gamme choisie et recommandée dans le « Position paper ».

Résolution 4.

Le groupe de travail est d'accord pour considérer deux méthodologies différentes pour la rédaction de la méthode de référence : une basée dans la chromatographie des gaz avec un spectromètre de masses et une autre basée dans la chromatographie liquide avec un détecteur par fluorescence.

Résolution 5.

Les pays suivants participeront à la campagne d'inter comparaison des laboratoires : Allemagne, Autriche, Espagne, France, Italie, Pays Bas, Royaume Uni. Et appliquerons les méthodes suivantes :

Laboratoire	Méthode d'extraction	Solvant d'extraction	Purification	Analyse
Autriche	Ultrasons/soxhlet	Toluène	Oui	GC/MS
France	ASE	Dichlorométhane	Non	HPLC
Royaume Uni	Soxhlet/ASE	Toluène	Oui	GC/MS
Allemagne	Soxhlet/reflux	Toluène ou dichlorométhane	Non	HPLC
Espagne	Soxhlet/micro-ondes	Hexane-acétone ou dichlorométhane	Oui	GC/MS
Italie	Ultrasons	Cyclohexane ou dichlorométhane	Oui	GC/FID
Pays Bas	ASE/soxhlet	Toluène	Non	HPLC

Résolution 6. Campagne d'inter comparaison

La campagne d'inter comparaison entre les laboratoires se déroulera comme suit :

Analyse d'une solution standard (6 injections minimum) avec une concentration en B(a)P comprise entre 50 et 500 ng/ml. Les solutions seront préparées par le Dr. Creutzmacher à partir d'une solution NIST SRM 1647. Dans du toluène pour les analyses par GC/MS et dans l'acétonitrile pour les analyses par HPLC/fluorescence.

Analyse d'un extrait provenant d'un échantillon réel (6 injections minimum) dans du toluène (GC/MS) et dans l'acétonitrile (HPLC/fluor). Préparées par le Dr. Creutzmacher.

Analyse des particules de référence NIST SRM 1649a (6 extractions pour chaque combinaison méthode d'extraction/solvant d'extraction, voir tableau ci-dessous). Les particules seront distribuées par M. Coleman.

Analyse d'un échantillon réel sur des filtres en fibre de quartz (6 morceaux de filtres pour chaque combinaison méthode d'extraction/solvant d'extraction). Les prélèvements seront effectués et distribués ensuite par M. Coleman.

Méthode d'extraction	Solvant d'extraction	Pays (méthode d'analyse)
ASE	Dichlorométhane	France (HPLC/fluor)
	Toluène	France (HPLC/fluor) , Pays Bas (HPLC/fluor), UK (GC/MS)
Micro-ondes	Dichlorométhane	Espagne (GC/MS)
	Toluène	Espagne (GC/MS)
Reflux	Dichlorométhane	Allemagne (HPLC/fluor)
	Toluène	Allemagne (HPLC/fluor)
Soxhlet	Dichlorométhane	Allemagne (HPLC/fluor), Espagne (GC/MS)
	Toluène	Allemagne (HPLC/fluor), Autriche (GC/MS), Pays bas (HPLC/fluor), UK (GC/MS)
Ultrasons	Dichlorométhane	Italie (GC/FID)
	Toluène	Italie (GC/FID), Autriche (GC/MS)

Dates prévues :

distribution des solutions (standard et extrait) : mi-décembre 2001

résultats à envoyer à M. Eickel : avant le 1^{er} mars 2002

distribution des particules de référence et des filtres : début mars 2002

résultats à envoyer à M. Eickel : avant le 15 avril 2002

Résolution 7. Choix du filtre

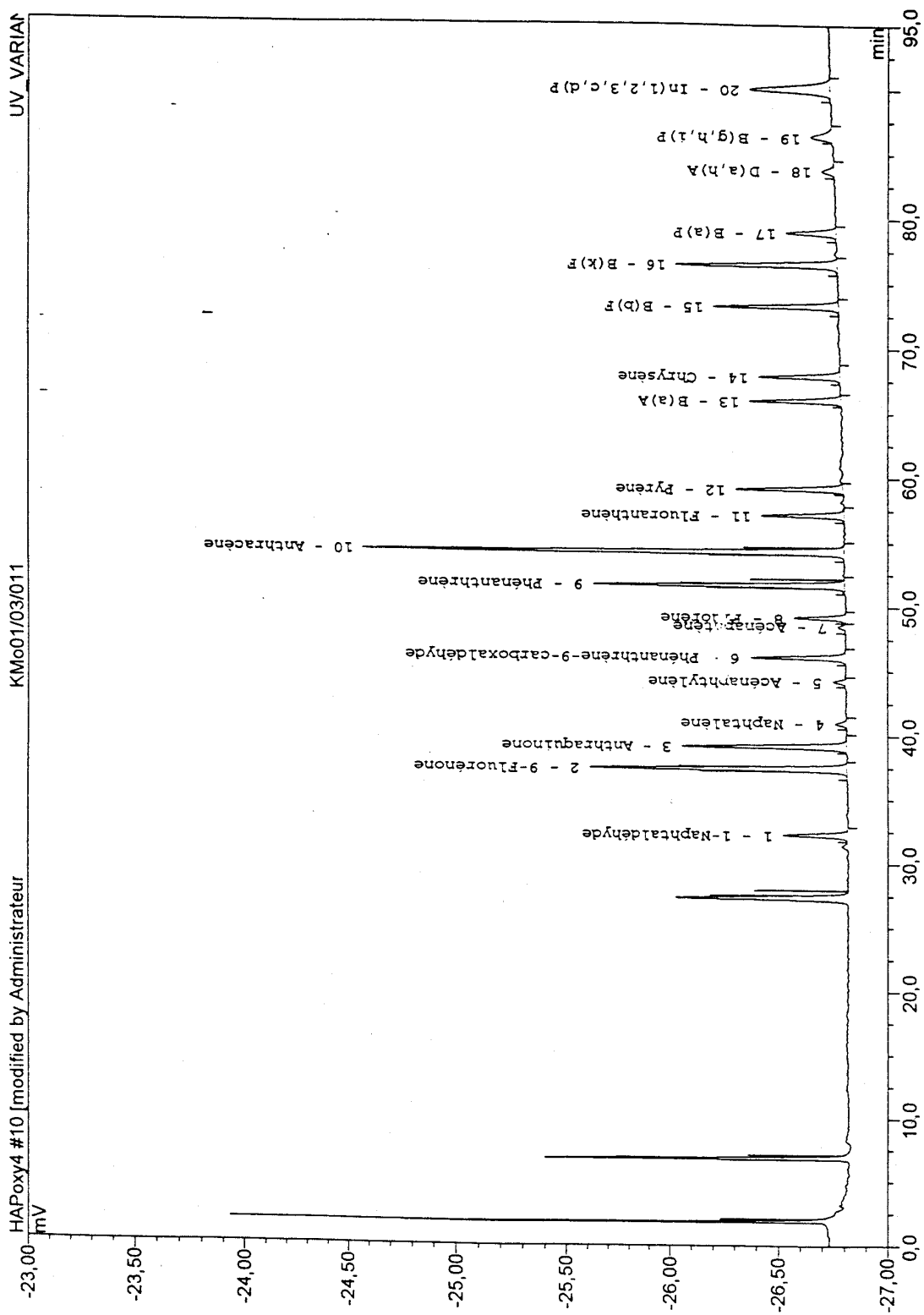
M. Creutzmacher et M. Menichini feront parvenir au secrétariat, 4 semaines après la date de cette réunion, des résultats de certaines expériences qu'ils ont réalisés dans leur respectifs laboratoires sur le choix des filtres de prélèvement : fibre de quartz ou fibre de verre. Les résultats seront ensuite envoyés à tous les membres du groupe pour discussion. Il sera alors décidé de choisir le type de filtre ou de proposer des expériences supplémentaires.

ANNEXE 7

(1 page)

Chromatogramme des HAP et HAP oxygénés

CHROMATOGRAMME D'UN MELANGE DES HAP OXYGENES ET DES 16 HAP



HAPoxy4 #10 [modified by Administrateur

KMo01/03/011

UV VARIAN

ANNEXE 8

(3 pages)

Bibliographie du chapitre 6.3. toxicité des HAP oxygénés

- Allen JO, Dookeran NM, Taghizadeh K, Lafleur AL, Smith KA and Sarofim AF (1997). Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environ Sci Technol* **31**, 2064-2070.
- Arey J, Zielinska B, Harger WP, Atkinson R and Winer AM (1988). The contribution of nitrofluoranthenes and nitropyrenes to the mutagenic activity of ambient particulate organic matter collected in southern California. *Mutat Res* **207**, 45-51.
- Arlt VM, Bieler CA, Mier W, Wiessler M and Schmeiser HH (2001). DNA adduct formation by the ubiquitous environmental contaminant 3-nitrobenzanthrone in rats determined by (32)P-postlabeling. *Int J Cancer* **93**, 450-454.
- ATSDR (1995). Toxicological profiles : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Agency for Toxic substances and Disease Registry, pp. 403.
- Badescu A, Verbuta A, Chiselita I and Balan M (1996). Histopathological and enzymological liver alterations in rat liver in the naphthol intoxication. *Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi* **100**, 120-123.
- Bechtold WE, Henderson TR and Brooks AL (1986). Isolation, identification and bacterial mutagenicity of 2-nitro-9-fluorenone from diesel-exhaust particle extracts. *Mutat Res* **173**, 105-109.
- Bieler CA, Wiessler M, Erdinger L, Suzuki H, Enya T and Schmeiser HH (1999). DNA adduct formation from the mutagenic air pollutant 3-nitrobenzanthrone. *Mutat Res* **439**, 307-311.
- Brown JP and Brown RJ (1976). Mutagenesis by 9,10 anthraquinone derivatives and relatives compounds in *Salmonella typhimurium*. *Mutat Res* **40**, 203-224.
- Butterworth BE, Mathre OB and Ballinger K (2001). The preparation of anthraquinone used in the National Toxicology Program cancer bioassay was contaminated with the mutagen 9-nitroanthracene. *Mutagenesis* **16**, 169-177.
- Das M, Garg K, Singh GB and Khanna SK (1994). Attenuation of benzanthrone toxicity by ascorbic acid in guinea pigs. *Fundam Appl Toxicol* **22**, 447-456.
- Durant JL, Busby WF, Lafleur AL, Penman BW and Crespi CL (1996). Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat Res* **371**, 123-157.
- Eastman Kodak Company (1991). Letter from Eastman Kodak Company to USEPA submitting enclosed material safety data sheet and toxicity report on 1-naphthaldehyde with attachments.
- Enya T, Suzuki H, Watanabe T, Hirayama T and Hisamasu Y (1997). 3-nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhausts and airborne particulates. *Environ Sci Technol* **31**, 2772-2776.
- Flowers-Geary L, Bleczinski W, Harvey RG and Penning TM (1996). Cytotoxicity and mutagenicity of polycyclic aromatic hydrocarbon ortho-quinones produced by dihydrodiol dehydrogenase. *Chem Biol Interact* **99**, 55-72.
- Gibson TL, Smart VB and Smith LL (1978). Non-enzymic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons as mutagens. *Mutat Res* **49**, 153-161.

- Harrington-Brock K, Parker L, Doerr C, Cimino MC and Moore MM (1991). Analysis of the genotoxicity of anthraquinone dyes in the mouse lymphoma assay. *Mutagenesis* **6**, 35-46.
- IARC (1982). Some aromatic amines, anthraquinones and nitroso compounds, and inorganic fluorides used in drinking-water and dental preparations, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans*. World Health Organization. International Agency for Research on Cancer.
- IARC (1987). Some aromatic amines, anthraquinones and nitroso compounds, and inorganic fluorides used in drinking-water and dental preparations, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans*. World Health Organization. International Agency for Research on Cancer.
- IARC (1989). Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*. World Health Organization. International Agency for Research on Cancer.
- Innes JRM, Ulland BM and Valerio MG (1969). Bioassay of pesticides and industrial chemicals for tumorigenicity in mice : a preliminary note. *J Natl Cancer Inst* **42**, 1101-1114.
- Joshi A, Khanna SK and Singh GB (1986). A sensitive method to monitor trace quantities of benzantrone in workers of dyestuff industries. *J Anal Toxicol* **10**, 72-74.
- Kerckaert GA, Brauninger R, LeBoeuf RA and Isfort RJ (1996). Use of the Syrian Hamster Embryo Cell Transformation Assay for Carcinogenicity Prediction of Chemicals Currently Being Tested by the National Toxicology Program in Rodent Bioassays. *Environ Health Perspect* **104S**, 1075-1084.
- Leotz-Gartziandia E (1998). Caractérisation chimique de la matière organique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesel, à l'émission et dans l'air ambiant, *Université Paris VII*.
- Leotz-Gartziandia E, Tetry V and Carlier P (2000). Sampling and analysis of organic compounds in diesel particulate matter. *Environmental Monitoring and Assessment* **65**, 155-163.
- Lieberman DF, Fink RC, Schaefer FL, Mulcahy RJ and Stark AA (1982). Mutagenicity of anthraquinone and hydroxylated anthraquinones in the Ames/Salmonella microsome system. *Appl Environ Microbiol* **43**, 1354-1359.
- Moeller M, Hagen I and Randahl T (1987). Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC), identified in source emissions and ambient air, Center for Industrial Research, pp. 14.
- Mueller SO and Stopper H (1999). Characterization of the genotoxicity of anthraquinones in mammalian cells. *Biochim Biophys Acta* **1428**, 406-414.
- NTP (1999a). Toxicology and carcinogenesis studies of anthraquinone (CAS No. 84-65-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (feed studies), United States National Toxicology Program, US Department of Health and Human Services, National Institute of Health, pp. 6.

- NTP (1999b). Toxicology and carcinogenesis studies of emodin (CAS No. 518-82-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (feed studies), United States National Toxicology Program, US Department of Health and Human Services, National Institute of Health, pp. 5.
- Sakai M, Yoshida D and Mizusaki S (1985). Mutagenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and quinones on *Salmonella typhimurium* TA97. *Mutat Res* **156**, 61-67.
- Salamone MF, Heddle JA and Katz M (1979). The mutagenic activity of thirty polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxides in urban airborne particulates. *Environ Int* **2**, 37-43.
- Schuetzle D (1983). Sampling of vehicle emissions for chemical analysis and biological testing. *Environ Health Perspect* **47**, 65-80.
- Sendelbach LE (1989). A review of the toxicity and carcinogenicity of anthraquinone derivatives. *Toxicology* **57**, 227-240.
- Sorenson WG, Whong WZ, Simpson JP, Brusick DJ and Ong T (1983). Genotoxic properties of 2,4,7-trinitro-9-fluorenone. *Mutat Res* **118**, 167-176.
- Tikkanen L, Matsushima T and Natori S (1983). Mutagenicity of anthraquinones in the *Salmonella* preincubation test. *Mutat Res* **116**, 297-304.
- Tokiwa H, Kitamori S, Nakagawa R, Horikawa K and Matamala L (1983). Demonstration of a powerful mutagenic dinitropyrene in airborne particulate matter. *Mutat Res* **121**, 107-116.
- Tucker JD and Ong T (1984). Induction of sister-chromatid exchanges and chromosome aberrations in human peripheral lymphocytes by 2,4,7-trinitro-9-fluorenone. *Mutat Res* **138**, 181-184.
- Vasilieva S, Tanirbergenov B, Aibilev S, Migatchev G and Huttunen MT (1990). A comparative study of mutagenic and SOS-inducing activity of biphenyls, phenanthrenequinones and fluorenones. *Mutat Res* **244**, 321-319.
- Yu M-L and Hites RA (1981). Identification of organic compounds on diesel engine soot. *Anal Chem* **53**, 951-954.
- Zeiger E, Anderson B, Haworth S, Lawlor T and Mortelmans K (1988). *Salmonella* mutagenicity tests: IV. Results from the testing of 300 chemicals. *Environ Mol Mutagen* **11**, 1-157.